

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLV.

**I. Ueber Interferenzerscheinungen in  
Newton'schen Farbengläsern und anderen  
Linsencombinationen; von Eug. Blasius.**

(Hierzu Tafel VI Fig. 1—11.)

In den folgenden Paragraphen ist eine Reihe von Interferenzerscheinungen besprochen, welche im Newton'schen Farbengläse oder in Fernrohrobjectiven beobachtet werden können. Einige davon sind der Theorie nach bei der gewöhnlichen Anordnung der Gläser immer vorhanden, andere haben ihren Grund in besonderen Verhältnissen gewisser Linsencombinationen. Zum Theil wurden die Erscheinungen zufällig beobachtet und es musste nach einer theoretischen Erklärung derselben gesucht werden, zum Theil wurden sie auf Grund von Rechnungen gefunden und dann experimentell auf ihre Uebereinstimmung mit der Theorie geprüft.

§ 1. Ueber Differenzsysteme nach Knox und v. d. Willigen  
und entsprechende Summensysteme.

Knox<sup>1)</sup> hat durch Anwendung zweier verschiedenen dünnen Luftschichten Interferenzerscheinungen erhalten, welche, wie schon in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> erwähnt wurde, principiell für dünne Platten ganz dasselbe sind, wie die Brewster'schen Linien für dickere Platten. v. d. Willigen<sup>3)</sup> beobachtete im Newton'schen Farbengläse solche Streifen und gab eine sehr ausführliche Theorie derselben. Mach<sup>4)</sup> fand für das Princip, welches diesen Erscheinungen, wie auch den

1) J. Knox, Phil. Trans of the Roy. Soc. p. 161—181. 1815.

2) E. Blasius, Wied. Ann. 45. p. 316. 1829.

3) S. M. v. d. Willigen, Verslagen en Mededeel d. Afd. Natuurk. 17. Pogg. Ann. 123. p. 558—581. 1864.

4) E. Mach, Pogg. Ann. 150. p. 625—636. 1873.

von Stefan<sup>1)</sup> beschriebenen Nebenringen im Newton'schen Farbenglase zu Grunde liegt, die einfachste Form. Seiner Darstellung wollen wir uns im Folgenden anschliessen. Die Streifen, wie sie v. d. Willigen beobachtete, entstehen danach durch Interferenz von Lichtstrahlen, welche mehreremal an der dünnen Luftschicht reflectirt werden. Liegt nämlich eine planconvexe Linse von grossem Krümmungsradius auf einer undurchsichtigen ebenen Fläche mit der convexen Seite auf, so wird der Beobachter nicht nur das ursprüngliche System Newton'scher Ringe erkennen können, sondern auf seiner Seite davon noch mehrere reflectirte Bilder desselben in regelmässigem Abstände. An den Stellen nun, wo sich das erste System und das zweite schneiden, befinden sich Querstreifen, welche parallel und äquidistant sind. Ein Strahl wird an der dünnen Luftschicht in zwei getrennt, welche den Gangunterschied  $A$  haben sollen; werden diese von der oberen Seite der Linse nochmals zu der dünnen Luftschicht zurückgeworfen, so theilen sie sich wieder in je zwei Antheile, mit dem Gangunterschied  $B$ . Die Parallelstreifen sind nun zu erklären durch die Interferenz zweier Strahlenantheile vom Gangunterschied  $A - B$ . Wenn es Hrn. Lummer<sup>2)</sup> gelang, ausser dem Differenzsystem  $A - B$ , auch das Summensystem  $A + B$  bei den von ihm angewandten dicken Platten zu erhalten, so müsste das hier erst recht möglich sein, wo die Gangunterschiede  $A$  und  $B$  so viel kleiner sind.

Wir beziehen die Interferenzcurven auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem, dessen Anfangspunkt in dem Centrum  $M_1$  der ursprünglichen Newton'schen Ringe und dessen  $x$ -Axe in der Verbindungslinie dieses Punktes mit den reflectirten Bildern  $M_2, M_3 \dots$  desselben liegt. Dann werden die Newton'schen Ringe um  $M_1$  und diejenigen um  $M_2$ , wenn die Entfernung  $M_1 M_2 = a$  ist, durch die Gleichungen:

$$(I) \quad x^2 + y^2 = r_1^2 \quad \text{und}$$

$$(II) \quad (x - a)^2 + y^2 = r_2^2$$

dargestellt. Dabei stehen die Radien der Ringe ( $r_1$  und  $r_2$ )

1) J. Stefan, Pogg. Ann. 123. p. 650—653. 1864. u. 125. p. 160 bis 162. 1865.

2) O. Lummer, Wied. Ann. 24. p. 417—439. 1885.



mit der Dicke der Luftschicht an den betreffenden Stellen,  $d_1$ , bez.  $d_2$  oder den Gangunterschieden  $\Delta_1 = 2d_1$ ,  $\Delta_2 = 2d_2$  und dem Krümmungsradius der Linse  $R_1$  in der Beziehung:

$$\begin{aligned} r_1^2 &= 2d_1 R_1 = \Delta_1 R_1 \\ r_2^2 &= 2d_2 R_1 = \Delta_2 R_1 \end{aligned}$$

oder, wenn wir der grösseren Allgemeinheit halber annehmen, dass die Strahlen das zweitemal nicht in demselben Newton'schen Glase reflectirt, sondern auf ein anderes geworfen werden, dessen Krümmungsradius  $R_2$  ist:

$$(1) \quad \begin{cases} r_1^2 = 2d_1 R_1 = \Delta_1 R_1 \\ r_2^2 = 2d_2 R_2 = \Delta_2 R_2. \end{cases}$$

Eine Linie des Differenzsystemes ist durch die Bedingung:

$$\Delta_d = \Delta_1 - \Delta_2 = \text{const.},$$

eine Linie des Summensystems durch die Bedingung:

$$\Delta_s = \Delta_1 + \Delta_2 = \text{const.}$$

bestimmt. Multiplicirt man die Gleichung (I) mit  $R_2$ , (II) mit  $R_1$  und setzt in dieselben die Werthe für  $r_1$  und  $r_2$  aus (1) ein, so erhält man durch Addition, bez. Subtraction der beiden so gewonnenen Gleichungen:

$$(III) \quad x^2 - \frac{2a R_1}{R_1 + R_2} x + y^2 - a R_2 = \Delta_s \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$$

und

$$(IV) \quad x^2 + \frac{2a R_1}{R_2 + R_1} x + y^2 + a R_2 = \Delta_d \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1}.$$

Sowohl das Differenzsystem, wie das Summensystem, besteht hiernach aus concentrischen Kreisen.

Für den Specialfall, dass  $R_1 = R_2 = R$  ist, kann das Multipliciren der Gleichungen (I) und (II) mit  $R_2$  und  $R_1$  unterbleiben und man findet durch Addition und Subtraction:

$$(IIIa) \quad x^2 - ax + y^2 = \frac{\Delta_s}{2} R - \frac{a^2}{2}.$$

$$(IVa) \quad 2ax - \Delta_d R - a^2 = 0.$$

Mit diesen Gleichungen hat man es bei der gewöhnlichen Darstellungsweise der Newton'schen Ringe zu thun. Das Differenzsystem  $D_1$  (Gleichung IVa) besteht aus äquidistanten, der  $y$ -Axe parallelen Linien. Diejenige darunter, welche für alle Farben dem Gangunterschiede  $\Delta_d = 0$  entspricht, halbirt

die Strecke zwischen den Mittelpunkten  $M_1$  und  $M_2$  der Newton'schen Ringsysteme. Im Gegensatz zum Differenzsystem sind die Linien des Summensystems ( $S_1$ ) auch in diesem besonderen Falle Kreise. Ihr gemeinsamer Mittelpunkt liegt ebenfalls in der Mitte zwischen den Mittelpunkten der Newton'schen Kreise, und ihre Gleichung wird, wenn wir das Coordinatensystem sich selbst parallel verschieben, sodass der Anfangspunkt in den Mittelpunkt des Systems fällt:

$$x^2 + y^2 = \frac{A_s}{2} R - \frac{a^2}{4}.$$

Das Quadrat des Radius  $r_s$  dieser Ringe ist demnach:

$$r_s^2 = A_s \frac{R}{2} - \frac{a^2}{4},$$

der Gangunterschied  $A_s'$  im Centrum des Systems, also für  $r_s = 0$

$$A_s' = \frac{a^2}{2R}.$$

Wie man auch durch andere Ueberlegung leicht einsieht, haben wir es daher mit Ringen um so höherer Ordnung zu thun, je grösser der Abstand der beiden Newton'schen Systeme und je kleiner  $R$ , also je enger die Newton'schen Ringe sind. Das Gesetz, nach welchem die Ringe bei den letzteren aufeinander folgen ist:

$$r^2 = \Delta R.$$

Trennt man die Linse ein wenig von ihrer Unterlage, so ziehen sich bekanntlich die Newton'schen Ringe im Innern zusammen, und die Abhängigkeit ihrer Radien von den betreffenden Gangunterschieden, sowie dem Gangunterschiede  $A_1$  in der Mitte, drückt sich dann aus in der Formel:

$$r^2 = (\Delta - A_1) R = \Delta R - A_1 R.$$

Man erkennt ohne weiteres, dass dies dieselbe Beziehung ist, wie die, welche eben für das Summensystem abgeleitet wurde. Es muss also das Summensystem, was die Aufeinanderfolge der Ringe anlangt, ganz genau so aussehen wie ein Newton'sches Ringsystem in einer Gläsercombination, deren Linse einen Krümmungsradius  $R/2$  hat und soweit von der Unterlage abgehoben ist, dass der Gangunterschied in der Mitte  $= a^2/2R$  ist.

Die Summen- und Differenzsysteme greifen ineinander ein, vollkommen wie die Summen- und Differenzsysteme bei den dicken Platten. Sind  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  die Gangunterschiede für die beiden Newton'schen Ringsysteme und  $\Delta_1 = m_1(\lambda/2)$ ,  $\Delta_2 = m_2(\lambda/2)$  so sind die Gangunterschiede für das Summen- bez. das Differenzsystem:

$$\Delta_s = \Delta_1 + \Delta_2 = (m_1 + m_2) \frac{\lambda}{2},$$

$$\Delta_d = \Delta_1 - \Delta_2 = (m_1 - m_2) \frac{\lambda}{2}.$$

Für die hellen Linien der Newton'schen Ringe müssen  $m_1$  und  $m_2$  gerade Zahlen sein, für die dunkeln Linien ungerade. Sind  $m_1$  und  $m_2$  entweder beide gerade oder beide ungerade, so ist sowohl ihre Summe wie ihre Differenz gerade, d. h. die hellen Streifen des Summen- und des Differenzsystems gehen durch die Schnittpunkte der hellen Linien des einen Newton'schen Systems mit den hellen Linien des anderen und der dunkeln des einen mit den dunkeln des anderen; sie sind also nicht continuirlich, sondern aus abwechselnd hellen und dunkleren Stellen zusammengesetzt. Ungerade Werthe von  $m_1 + m_2$  und  $m_1 - m_2$  ergeben sich, wenn von den Summanden der eine gerade, der andere ungerade ist. Die dunkeln Linien des Summen- und des Differenzsystems werden also durch die Schnitte der hellen Ringe des einen Newton'schen Systems mit den dunkeln des anderen gehen, sind continuirlich, können aber nicht ganz schwarz sein. Die Figur, welche Mascart<sup>1)</sup> p. 134 gibt, stellt die Differenzstreifen dar, in Fig. 1 sind die Summenlinien hinzugefügt,  $M_1$  und  $M_2$  sind die Mittelpunkte der Newton'schen Ringe. Die Figur stellt die wirklichen Verhältnisse aber nur dar, wenn wir sie uns in der Richtung  $M_1 M_2$  verkürzt denken, weil man bei schiefer Incidenz weder die Newton'schen Ringe noch das Summensystem als Kreissystem, sondern als Ellipsensystem sieht, während bei senkrechter Incidenz  $M_1$  mit  $M_2$  zusammenfallen würde.

Bei diffusem Tageslicht sowohl, wie bei dem Lichte gewöhnlicher Lampen, kann man die Linien des Summensystems erkennen, wenn man sich des von Herschel<sup>2)</sup> und Knox

1) Mascart, Ann. d. Chim. et de Phys. (4) 23. p. 116—156. 1871.

2) J. Herschel, Phil. Trans. p. 180. 1807; p. 259. 1809; p. 149. 1810.

angewandten Mittels bedient, nämlich überflüssiges Licht abblendet. Wie die Ringe der verschiedenen Systeme ineinandergreifen, erkennt man am besten bei homogenem Licht, und da die Orte der Ringe des Summensystems durch die Ringe der Newton'schen Systeme, wie durch ein höheres Coordinatensystem sich bestimmen, so hat man keine Messungen nöthig, um die Uebereinstimmung von Theorie und Beobachtung festzustellen.

Die Summensysteme bieten der Beobachtung im allgemeinen viel weniger Interesse als die Differenzsysteme und sind auch nicht so auffallend, weil sie auf den Raum beschränkt sind, wo die Farben der Newton'schen Ringe vorherrschen, während es für die Differenzsysteme ja gerade charakteristisch ist, dass sie auch an Stellen sichtbar sind, wo die Farben der Systeme, aus welchen man sie construiren kann, schon lange in Weiss höherer Ordnung übergegangen sind. Da es nicht mit jeder Linsencombination möglich ist, sich von dem Vorhandensein des Summensystems zu überzeugen, so mag erwähnt werden, dass es in gewissen Newton'schen Gläsern so deutlich ist, dass es Anderen auffiel, denen nur die Art der Abblendung gezeigt wurde, obwohl sie von der Existenz der Linien keine Kenntniss hatten.

Bei dieser Gelegenheit mag auf zwei Umstände aufmerksam gemacht werden, die zu Täuschungen Anlass geben können. Erstens erhält man, wenn man mehrere Systeme von regelmässigen Linien übereinanderlegt, zuweilen den Eindruck von secundären Systemen aus rein geometrischen Gründen. Solche Curven beobachtet man beispielsweise, wenn man durch zwei hintereinander befindliche Drahtnetze sieht. Zaungitter zeigen oft ähnliche Erscheinungen. Aber auch auf Zeichnungen kann man unter Umständen derartige Systeme entdecken, die nicht in der Absicht des Zeichners gelegen haben. So sehe ich auf der Figur von Mascart (p. 134) seitlich von *A* und *B* Kreissysteme, deren Mittelpunkt auf derselben Höhe wie *A* und *B* und in der Entfernung *AB* rechts von *B* und links von *A* zu liegen scheinen. Es ist daher in manchen Fällen speciell bei Summensystemen der Nachweis nothwendig, dass wirklich Interferenzen der Erscheinung zu Grunde liegen. Ein anderer Grund zu Täuschungen kann namentlich bei dün-

nen Glasplatten vorkommen. Sind die Ränder solcher Platten glatt, so wie sie beim gewöhnlichen Bruch entstehen, so sieht man in Folge vielfacher Reflexionen an den beiden Flächen der Platten zahlreiche Linien, die besonders bei homogenem Lichte den Eindruck von Interferenzlinien hervorbringen können. Bei gewöhnlichem Lichte wird man stutzig werden, wenn man sieht, dass die Linien so viel zahlreicher sind, als man sie sonst ohne Anwendung besonderer Mittel bei Interferenzerscheinungen wahrnimmt. Knox scheint allerdings, trotzdem er kein homogenes Licht anwandte, in einem Falle (Exp. 16 bis 18) diese zahlreichen Linien gesehen zu haben. Dass er sich über ihre Erklärung nicht äussert, ist weniger auffallend, als die Art, wie er ohne jede theoretische Grundlage und zum Theil auf falsche Schlüsse hin richtig experimentirte.

Untersucht man bei der gewöhnlichen Zusammenstellung der Newton'schen Gläser Erscheinungen von der Art der Summen- und Differenzsysteme, so hat man meist Erscheinungen zu trennen, die von Reflexionen an der Aussenseite des oberen Glases und solche die von Reflexionen an der Aussenseite des unteren Glases herrühren. Die Deutung der Interferenzlinien wird einfacher, wenn man wie oben Verwechselungen dadurch vermeidet, dass man die untere Platte der Combination von undurchsichtigem Glase wählt. Ausser den schon erwähnten Systemen sieht man in einer solchen Combination noch ein System von Querlinien  $D'$ , welches viel enger als das erste Differenzsystem ist, diesem parallel läuft und durch das Centrum  $M_2$  des einmal reflectirten Newton'schen Systemes geht. Man erkennt leicht in diesen Linien das Differenzsystem zwischen dem um  $M_1$  liegenden ursprünglichen und dem um  $M_3$  liegenden zweimal reflectirten Newton'schen System. Der Abstand von  $M_3$  und  $M_2$  ist derselbe ( $a$ ), wie zwischen  $M_2$  und  $M_1$ . Der Mittelstreifen des neuen Differenzsystems muss also, weil er den Abstand zwischen den Systemen  $M_1$  und  $M_3$  halbt, durch das Centrum  $M_2$  gehen. Der Abstand der Streifen ist, wie sich aus (IVa) ergibt, *ceteris paribus* umgekehrt proportional dem Abstände der betreffenden Newton'schen Systeme, also in unserem Falle halb so gross, wie der Abstand der Differenzstreifen, welche aus der Combination der Newton'schen Ringe mit ihrem ersten Bilde

oder des ersten Bildes mit dem zweiten entstehen. Das System ist eines von denen, welche leichter in gemischtem, als in homogenem Lichte zu beobachten sind, auch ist es wie bei den meisten der hier behandelten Erscheinungen nothwendig, überflüssiges Licht, wie Herschel und Knox es thaten, abzublenden. Der Gang der zur Interferenz kommenden Strahlen ist Fig. 2 Taf. VI  $ABCDEF$  und  $AB_1C_1D_1E_1F$ . Die bei den Versuchen benutzte Linse hatte einen Krümmungsradius von ca. 6 m und eine Dicke von 6,53 mm; letztere kommt bei der Bestimmung von  $a$  in Betracht.

§ 2. Ueber die von Brewster in Fernrohrobjectiven gefundenen Linien und ähnliche Linien.

Brewster hatte die nach ihm benannten Linien in zwei planparallelen Platten von gleicher Dicke im Jahre 1817 gefunden, er vermuthete darauf, dass auch Linsencombinationen zu ähnlichen Erscheinungen Anlass geben könnten, und fand in der That im Jahre 1822 farbige Linien in einem achromatischen Fernrohrobjectiv von Berge. Da er dann seine Beobachtungsmethode wieder vergass, so gelang es ihm erst viel später<sup>1)</sup>, nach grösseren Schwierigkeiten, die Versuche zu wiederholen und an einigen anderen achromatischen Fernrohrobjectiven zu bestätigen. Die Erscheinungen, welche er beschreibt sind folgende. Liegt Fig. 3 Taf. VI das Auge des Beobachters  $E$  in der optischen Axe der Linsencombination, ist  $S$  ein kleines Licht,  $ABCD$  das Objectiv und  $G$  ein kleiner Schirm, der das Auge vor den directen Strahlen der Flamme schützt, so sind die Interferenzlinien, entsprechend der allseitigen Symmetrie um die optische Axe des Systems Kreise. Die inneren und äusseren Linien sind nach den Beobachtungen Brewster's farbig, dazwischen liegen achromatische Kreise.<sup>2)</sup> Neigt man das System, sodass das Licht nicht mehr annähernd in der Richtung der Axe auffällt, so verändert sich die Form der Linien und man beobachtet Curven, wie die in Fig. 4 Taf. V dargestellten. Da die Linsen der Fernrohrobjective

1) Sir D. Brewster, Transactions of the Royal Society of Edinburgh 12. p. 191—196. (Read Jan. 2. 1832.) 1834. Abdruck Phil. Mag. (3) 1. p. 19—23. 1832; vgl. auch Brewster, A Treatise on Optics p. 133—135. 1853.

2) Bei genauer Justirung müsste das Centrum farblos sein.

wegen ihrer immerhin beträchtlichen Krümmung nicht wie die Planplatten an benachbarten Stellen gleiche Dicke besitzen, so kann allerdings der Fall leicht vorkommen, dass an irgend einem Punkte die optische Weglänge in der convexen Linse dieselbe ist, wie diejenige in der concaven. Eine Interferenzerscheinung, welche sich in gewöhnlichem Lichte über die ganze Linsenoberfläche erstreckt, verlangt aber überall so genau abgepasste Dickenverhältnisse, dass man von vornherein nicht geneigt sein wird, die von Brewster in den Fernrohr-objectiven beobachteten Linien durch gleiche Dicke der beiden Linsen zu erklären. Daher mag es kommen, dass der Grund der Erscheinung nicht aufgeklärt wurde, und dass die Linien später zu Farbenerscheinungen dünner Blättchen gerechnet wurden. Hat man einmal die Erscheinung, welche Brewster beschreibt, gesehen, so ist es nicht schwer dieselben in den verschiedensten Combinationen wieder zu finden. Die besonders charakteristische Form der Linien, die durch Fig. 4 dargestellt wird, kann man ganz ausgezeichnet in Combinationen sehen, welche aus den dünnen, als Brillengläser gebräuchlichen Linsen zusammengesetzt sind. Bei der Untersuchung der Linien war mir eine Sammlung derartiger Gläser, wie sie für Aerzte und Optiker im Brillenkasten zusammengestellt ist, sehr nützlich. Man erhält die Linien, indem man eine biconcave Linse des Brillenkastens mit einer biconvexen von höherer Nummer, also schwächerer Krümmung combinirt. Dabei zeigt sich, dass die Linien durchaus nicht an bestimmte Combinationen gebunden sind, sondern dass ein und dieselbe biconcave Linse mit einer ganzen Folge von biconvexen, und eine biconvexe mit einer ganzen Reihe von biconcaven die charakteristische Form der Linien erkennen lässt. Dies Alles bei Anwendung einer gewöhnlichen Gas- oder Petroleumlampe, sowohl als bei homogenem Lichte. Die Combinationen, von denen Brewster spricht und die eben erwähnten, allgemein solche, deren biconcave Linse stärker gekrümmt ist, als die biconvexe, sind aber auffallenderweise nicht die einzigen, welche zu der sonderbaren Form von Interferenzlinien Anlass geben. Auch ganze Reihen von anderen Combinationen, bei denen die convexe Linse stärker gekrümmt ist als die concave, zeigen dieselbe charakteristische Form der farbigen Streifen. Ich



fand diese Erscheinung zuerst in einigen losen Fraunhofer'schen Objectiven, welche ich der Güte der Herren Reinfeldter und Hertel in München verdanke. Die Gläser gaben in gewöhnlichem Lichte beim Aneinanderpressen der Linsen, grosse schön ausgebildete Newton'sche Ringe und daneben Streifen von der Form, die Brewster beschrieb. Mit Hülfe der Linsen des Brillenkastens konnte festgestellt werden, dass die Erscheinung bei Combinationen der angegebenen Art ganz gewöhnlich ist und, dass bei solchen eine Linse, mag sie biconvex oder biconcav sein, mit einer ganzen Reihe von andersartigen, die Erscheinung gibt. Knox beschreibt einen Versuch mit einer solchen Combination, bei welchem er möglicherweise, wenn auch nicht gerade wahrscheinlicherweise, die Form dieser Linien schon gesehen hat. Die Krümmung der Linien, von der er spricht, ist jedenfalls nicht so eigenartig, wie dass sie sich theilweise zu geschlossenen Curven zusammenziehen. Sollte er letzteres mit seiner Bemerkung über die elliptischen Formen gemeint haben, so hatte er auch diese Linien vor Brewster entdeckt.<sup>1)</sup>

Da namentlich die Breite der Streifen die Möglichkeit ausschliesst, sie durch die gleiche Dicke der beiden Linsen zu erklären, könnte man zunächst daran denken, dass sie durch die dünne Luftschicht zwischen den Gläsern hervorgebracht würden, also nur eine modificirte Form der Newton'schen Ringe wären. Bei der zweiten Art der Linsencombinationen ist diese Annahme schon deshalb unmöglich, weil die Newton'schen Ringe gleich in gewöhnlichem Lichte neben den anderen auftreten und zwar ohne erhebliche Abweichungen von ihrer gewöhnlichen Gestalt. Aber auch für die Combinationen von der Art der Brewster'schen reicht die Erklärung nicht aus, denn einerseits könnten die Linien sich nur an ganz be-

1) l. c. Exp. 4. Another mode of producing those fringes was by applying a convex and a concave lens together, the curvature of the one differing but little from that of the other. This apparatus produced a larger set of primary rings and consequently broader fringes, than by either of the foregoing experiments; but in this case none of them were straight except the central fringe, all the rest being bent more or less in elliptical shapes, conformable to the surfaces between which they were formed.

schränkten Theilen der Combination vorfinden, weil die Luftschicht an den meisten Stellen durchaus nicht dünn genug ist, um kleine Gangunterschiede der interferirenden Strahlen zu bewirken; andererseits kann man in homogenem Lichte auch hier die Form der Interferenzlinien der dünnen Luftschicht beobachten, und diese ist, wie man es erwarten musste, nahezu kreisförmig, bezw. bei schief einfallendem Lichte elliptisch, ganz ähnlich den gewöhnlichen Newton'schen Ringen. Da die Dicke der Luftschicht nach dem Centrum zunimmt, so liegen hier die Ringe höherer Ordnung innen.

Ein dritter Versuch zur Erklärung der Streifen, und wie sich herausstellt der richtige, liegt in der Annahme, dass wir es zwar mit Brewster'schen Linien zu thun haben, aber mit solchen, welche dadurch entstehen, dass die eine Linse oder die Zwischenschicht von Luft die Rolle der beiden gleich dicken Platten übernimmt. Eine der Linsenoberflächen dient dann nur als Spiegel, welcher das Licht, nachdem es die Schicht von Glas oder Luft passirt hat, noch einmal auf dieselbe unter nahe gleichem Winkel zurückwirft. Nach dieser Erklärungsweise, wonach die Streifen von derselben Art sind, wie die durch v. d. Willigen untersuchten, brauchen die beiden Linsen an keiner Stelle gleich dick zu sein.

Beim Aufsuchen der Linien in dem Falle, dass die Convexlinse stärker gekrümmt ist, als die concave, schienen dieselben durch andere Reflexionen zu entstehen, wie im anderen Falle. Um dies genauer zu untersuchen, wurde die eine Hälfte der unteren Fläche einer biconcaven Linse mit Asphaltlack bestrichen und dadurch die Intensität des von den lackirten Theilen reflectirten Lichtes bedeutend geschwächt. Wurde nun eine stärker gekrümmte Biconvexlinse aufgelegt, so waren die Streifen vorzugsweise da zu sehen, wo die untere Linse nicht überzogen war, und nur sehr schwach an den lackirten Theilen. Also ist in diesem Falle das Zustandekommen der Linien von der Reflexion der untersten Fläche der unteren concaven Linse abhängig. In gleicher Weise verhielten sich die Fraunhofer'schen Objective, wenn die untere Fläche der biconcaven Linse zum Theile lackirt wurde. Wir werden daher zu der Annahme geführt, dass die Streifen in diesen Fällen durch Interferenz von Strahlen entstehen, welche wie

$ABCD$  und  $AB_1C_1D$  Fig. 5, Taf. VI verlaufen. Die Streifen müssen ein Differenzsystem zwischen den Newton'schen Ringen und ihrem in der untersten Fläche der Combination reflectirten Bilde darstellen. In der That kann man in den nichtlackirten Theilen deutlich das Newton'sche System und sein reflectirtes Bild erkennen (an den lackirten Theilen ist letzteres natürlich sehr geschwächt) und zugleich sehen, wie sich diese beiden Systeme nach den in § 1 dargelegten Grundsätzen in den Linien des neuen Systemes schneiden. Auch an den lackirten Stellen sieht man übrigens ausser den Newton'schen Ringen reflectirte Bilder derselben, die aber von Reflexionen an der obersten Fläche der Convexlinse herrühren und mit den Newton'schen Ringen zu Differenzstreifen von der gewöhnlichen Form Anlass geben.

Wurde nun auf dieselbe biconcave Linse statt der stärker gekrümmten eine schwächer gekrümmte biconvexe Linse gelegt, so waren die Streifen von der charakteristischen Form, mit den zum Theile geschlossenen Curven, an den lackirten Stellen womöglich besser zu erkennen, als an den nichtlackirten. Der Gang der Lichtstrahlen, welche zur Interferenz kommen, muss also der in Fig. 6, Taf. VI durch  $ABCD$  und  $AB_1C_1D$  dargestellte sein, d. h. dieselbe Interferenz, welche im obigen Falle die Streifen von der gewöhnlichen Form erzeugte, ruft hier die von Brewster beobachteten Linienzüge hervor. Der Zusammenhang der Curven mit den Newton'schen Ringen konnte, weil letztere selbst bei derartigen Combinationen wegen der grossen Gangunterschiede nicht so scharf sind, wie bei den anderen Combinationen, noch nicht nachgewiesen werden. Die Entwicklungen v. d. Willigen's müssten, wenn sie ohne Beschränkung durchgeführt werden, von der Form der Curven in den erwähnten Fällen Rechenschaft geben. Ich habe sie jedoch noch nicht so gestalten können, dass die Resultate übersichtlich sind, und begnüge mich daher mit dem experimentellen Nachweis, dass die Beobachtungen wenigstens für die Fraunhofer'schen Objective und die ähnlich zusammengesetzten Combinationen die erwähnte Beziehung der Systeme mit den Newton'schen ergeben.

## § 3. Ueber die auf Grund der Poisson'schen Interferenzen zu erklärenden Streifen.

Eine Linsencombination, welche Hrn. Höhl im physikalischen Institute des Polytechnikums in München dazu gedient hatte, die Theorie der Newton'schen Ringe bei durchfallendem Lichte, welche Hr. Gumlich<sup>1)</sup> ausgearbeitet hat, zu verifiziren, liess ausser den verschiedenen reflectirten Bildern der Newton'schen Ringe und den Differenz- und Summensystemen, wie sie in § 1 beschrieben sind, eine ganze Reihe von Interferenzerscheinungen erkennen, die wie die Summensysteme noch nicht beobachtet, aber sehr viel schwieriger zu erklären sind. Von den Gläsern der Combination war das eine planparallel, das andere planconvex, und der Krümmungsradius des letzteren beträgt nach Messungen des Hrn. Höhl 6,2 m.

Bei diffusem Himmelslicht erkennt man an der Stelle, wo sich aus den beiden ersten Newton'schen Ringsystemen  $M_1$  und  $M_2$  die Differenz- und Summensysteme entwickeln, parallele Linienzüge, welche sich ähnlich wie die Differenzsysteme hauptsächlich nach den beiden Seiten erstrecken, die aber nicht wie die Differenzsysteme angenähert geradlinig, sondern gekrümmt sind. Der Sinn der Krümmung stimmt bei dem einen Liniensystem mit dem Sinn der Krümmung bei den ursprünglichen Newton'schen Ringen, bei dem anderen mit dem Sinn der Krümmung bei den einmal reflectirten Newton'schen Ringen an den betreffenden Stellen überein. Die Stärke der Krümmung ist in beiden Fällen dieselbe, so dass die beiden Liniensysteme gegen eine Querlinie, und zwar ungefähr gegen den mittelsten Differenzstreifen symmetrisch zu liegen scheinen, ebenso wie das ursprüngliche und das einmal reflectirte System Newton'scher Ringe. Dabei ist die Krümmung bedeutend geringer als die der Newton'schen Ringe an derselben Stelle, so dass die Systeme sich seitlich in dem Raum zwischen den Newton'schen Ringen und dem Differenzsysteme befinden ( $k_1$  und  $k_2$  Fig. 1 Taf. VI). Um die Ringe zu sehen blendet man wie Herschel und Knox es thaten, das unnöthige Licht ab, und zwar so-

1) Gumlich, Wied. Ann. 34. p. 827. 1888.

wohl das von der obersten, wie das von den mittleren Flächen kommende, so dass man im zweiten Schatten beobachtet und die Newton'schen Ringe bei durchfallendem Lichte sieht. Man erkennt dann, dass die Streifen enger sind, als die des Differenzsystemes.

Während die Linien in der betreffenden Linsencombination bei diffusem Tageslicht immerhin sehr deutlich sind, bin ich nicht sicher, dass man sie bei Natriumlicht darin erkennen kann. Dies erklärt sich wohl daraus, dass in gemischtem Lichte an den seitlichen Stellen, wo man das neue Streifen-system sieht, die anderen, Newton'schen Ringe sowohl wie die Differenzlinien fehlen, während bei Anwendung von homogenem Lichte das ganze Gesichtsfeld auf der Combination von den verschiedensten Streifensystemen angefüllt ist. Indess sind die Linien dieser Art, wie ich mich bei anderen Combinationen überzeugte, unter Umständen auch recht gut bei Natriumlicht zu erkennen.

In der erwähnten Combination von Gläsern entstehen, wie wir im Folgenden darthun werden, Interferenzerscheinungen, die sich durch die annähernd gleiche Dicke der Gläser erklären. Zu dieser Klasse von Linien gehören die beschriebenen indessen nicht, denn legt man auf eine plangeschliffene Platte von undurchsichtigem Glase eine planconvexe Linse von der Krümmung der erwähnten und von der Dicke 6,53 mm, so erhält man sehr schön in Lampenlicht, sowohl wie in diffusem Tageslicht und bei Abblendung im zweiten Schatten Linien von der Lage und Form der beschriebenen. Diese Linien entstehen aus den Newton'schen Ringen des reflectirten Lichtes ebenso wie die vorigen aus denen des durchfallenden Lichtes. Bei dieser Anordnung sind auch in Natriumlicht Streifen zu erkennen, welche sich völlig wie ein neues Newton'sches Ringsystem ausnehmen, dessen Centrum vom Beobachter aus jenseits des Mittelpunktes  $M_1$  der Newton'schen Ringe in derselben Entfernung liegt, wie das erste reflectirte Bild von  $M_1$  diesseits. Auch die Ringradien des neuen Systemes stimmen mit denen der Newton'schen Ringe überein, und es hat den Anschein, als ob die Linien  $h_1$  mit Ringen desselben identisch wären.

Nach dem was pag. 390 über Möglichkeiten zur Täuschung gesagt wurde, hätten wir gerade dieses System mit Misstrauen

zu betrachten, denn es entspricht genau einem der seitlichen Systeme in der Mascart'schen Figur. Glücklicherweise kann aber die in gemischtem Lichte beobachteten Streifen, ebenso wie die Streifen von Knox ein solcher Zweifel nicht treffen — sie sind sicher als Interferenzerscheinung aufzufassen — denn aus der Uebereinanderlagerung von verschiedenem Weiss höherer Ordnung sind auf physiologischen Wege keine farbigen Streifen zu erklären. Aus demselben Grunde können die Linien nicht als Summensysteme irgendwelcher in der Combination vorhandener Systeme aufgefasst werden. Können es Differenzsysteme sein? Die Differenzsysteme der drei ersten Newton'schen Ringsysteme, nämlich des ursprünglichen und seiner zwei ersten reflectirten Bilder haben wir früher schon behandelt, und dieselben sind neben den jetzt in Frage kommenden Linien deutlich zu erkennen. Weitere Möglichkeiten ergeben sich, wenn man die Differenzsysteme zwischen den Newton'schen Ringen und ihren Differenz- und Summensystemen oder den beiden letzteren Arten allein untersucht. Man könnte daran denken, das Streifensystem aus den ursprünglichen Newton'schen Ringen und dem Differenzsystem  $D_2$  zwischen dem einmal und dem zweimal reflectirten Newton'schen Systeme abzuleiten d. h. also aus der Interferenz von Strahlen, von denen der eine Fig. 7, Taf. VI den Weg  $ABCDEG$ , der andere den Weg  $AB_1C_1DEF_1G$  zurücklegt. Ganz abgesehen davon, dass sich für die Streifen  $h_2$ , welche durch ihre zu  $D_1$  symmetrische Lage auf einen ähnlichen Ursprung hinweisen, nach dieser Voraussetzung keine Erklärung finden lässt, ist diese Möglichkeit deshalb ausgeschlossen, weil der Null-Streifen des Systems nicht zwischen dem Newton'schen Ringsystem und dem einmal reflectirten Bilde liegen, sondern durch den Mittelpunkt des letzteren gehen müsste. In diesem Mittelpunkt  $M_2$  ist nämlich die Ordnung der ursprünglichen Ringe und der zweimal reflectirten Ringe die gleiche. Da der Gangunterschied des einmal reflectirten Systemes in diesem Punkte 0 ist, so ist der Gangunterschied des Differenzsystemes  $D_2$  gleich dem der Newton'schen Ringe, und demgemäss der Gangunterschied der neuen Streifen = 0.<sup>1)</sup>

1) Die Streifen dieses Systemes habe ich bis jetzt auch noch nicht aufgefunden.

Wir können jetzt versuchen, die Summenstreifen zur Erklärung heranzuziehen. Bilden wir die Differenz zwischen der Summe der Gangunterschiede der beiden ersten Newton'schen Ringe  $A_1$  und  $A_2$  und der Differenz der Gangunterschiede des einmal und des zweimal reflectirten Systems  $A_2$  und  $A_3$ , d. h. das Differenzsystem zwischen  $S_1$  und  $D_2$ , so ist der Gangunterschied

$$\Delta = (A_1 + A_2) - (A_3 - A_2) = A_1 + 2A_2 - A_3.$$

Das System hat also ebenfalls seinen Null-Streifen in dem Centrum des einmal reflectirten Newton'schen Systems, weil dort  $A_2 = 0$ ,  $A_1 - A_3 = 0$  ist, entspricht also gleichfalls nicht den Bedingungen unseres Systems.

Damit sind die Combinationen der uns bekannten Systeme erschöpft, abgesehen von einigen Fällen, bei denen der Gangunterschied Null nicht vorkommt, wir müssen also andere Möglichkeiten aufsuchen.

In einer Arbeit, welche später wenig Beachtung gefunden zu haben scheint, beschreibt Jamin eine Interferenzerscheinung, welche unter gewissen Umständen mit den Newton'schen Ringen zusammen vorkommt. Er erzeugte die Newton'schen Ringe, indem er zwei Prismen aufeinanderlegte, von denen die Berührungsfläche des einen schwach convex, die des anderen eben geschliffen war. Liess er homogenes Licht nahezu unter dem Winkel der Totalreflexion auffallen, so schalteten sich zwischen und nahezu parallel den Newton'schen Ringen neue Linien ein. Jamin<sup>1)</sup> spricht sich, allerdings sehr vorsichtig dafür aus, die Linien durch Interferenzen von Strahlen zu erklären, deren Gangunterschied gegeneinander nicht von einem einzigen Hin- und Hergang eines Strahles in der dünnen Luftschicht, sondern von mehreren Wiederholungen dieses Weges herrührt. Dass derartige mehrfache Reflexionen bei der Theorie der Newton'schen Ringe zu berücksichtigen seien, hatte schon Poisson Fresnel gegenüber hervorgehoben. Indessen kam man damals zu dem Resultat, dass keine neuen Interferenzlinien dadurch hervorgerufen werden. Der Umstand, dass an der Grenze der totalen Reflexion die relativen Intensitäten der vielfach reflectirten Strahlen ganz andere sind, als

1) J. Jamin, Ann. d. chim. et de phys. (3) 36. p. 158—193. 1852.



sonst, mag recht wohl, wie Jamin annimmt, der Grund zu der von ihm beobachteten Erscheinung sein. Eine Entscheidung darüber ist jedoch nicht leicht zu fällen, weil die Verhältnisse, wenn man allen Umständen Rechnung tragen will, sehr complicirt sind. Der nächst einfache Fall von Interferenzen nach den Newton'schen Ringen würde demgemäss der sein, dass Strahlen, welche die Luftschicht gar nicht passiren, mit solchen interferiren, welche dieselbe zweimal hin und her durchlaufen. In erster Annäherung berechnet würden die dadurch entstehenden Linien Ringe wie die Newton'schen sein, concentrisch mit diesen, aber enger. Die Ordnung der Ringe muss vom Centrum nach aussen zunehmen. Wenn die beobachteten Linien schon diesen Bedingungen nicht genügen, so wird der Unterschied zwischen Beobachtung und Theorie noch bedeutender, wenn man die Gläser ein wenig voneinander trennt, so dass man in gewöhnlichem Lichte von den eigentlichen Newton'schen Ringen nichts mehr sieht. Man müsste dann erwarten, dass die neuen Linien ebenfalls nicht mehr sichtbar seien, denn die Gangunterschiede sind ja etwa doppelt so gross wie die bei den Newton'schen Ringen. Dagegen findet man, dass die Linien nicht verschwinden, sondern sich ebenfalls zu Ringen zusammenschliessen, oder besser gesagt, sich stärker krümmen und als geschlossene Ringe sichtbar werden; es ist ja nicht ausgeschlossen, dass sie schon vorher dieselbe Gestalt haben, aber nur zu gross sind, um auf den Gläsern Platz zu finden. In noch höherem Grade widersprechen dieselben Beobachtungen einer Erklärung der Linien durch die anderen Interferenzen, welche nach Poisson durch wiederholte Reflexionen in der dünnen Luftschicht entstehen, denn diese müssten wegen des grösseren Gangunterschiedes erst recht vor den Newton'schen Ringen verschwinden, wenn man den Abstand der Gläser vergrössert. Zugleich schliesst die Thatsache, dass die neuen Linien als Ringe vorhanden sind, nachdem die ursprünglichen Ringe und ihre reflectirten Bilder es nicht mehr sind, auch die Möglichkeit aus, die ersteren direct aus einer Reflexion der letzteren zu erklären.

Nach allen diesen misslungenen Versuchen führt schliesslich eine Verbindung der durch die Poisson'schen Strahlen erzeugten Ringe mit den Newton'schen auf die Erklärung der

neuen Linien. Der Gangunterschied, den ein an der oberen Grenze der Luftschicht in dem Farbenglase reflectirter Strahl gegen denjenigen erhält, welcher zweimal die Luftschicht hin und her durchläuft, ist wie bemerkt, das Doppelte vom Gangunterschiede der Newton'schen Ringe an derselben Stelle. Die dunklen Linien der aus dieser Interferenz entstehenden Erscheinung fallen also an die Stellen, wo die Newton'schen Ringe eine ungerade Anzahl von Viertelwellen, die hellen dorthin, wo diese eine gerade Anzahl von Viertelwellen Gangunterschied haben. Die Gleichung eines neuen Ringes vom Gangunterschied  $\Delta'$  ist also

$$x^2 + y^2 = r'^2$$

wenn  $r'$  sein Radius ist und  $r'^2 = \Delta'/2 R$ , die Gleichung des einmal reflectirten Systems Newton'scher Ringe, vgl. § 1:

$$(x - a)^2 + y^2 = r_2^2$$

worin

$$r_2^2 = \Delta_2 R.$$

Multipliciren wir die erste dieser Gleichungen mit zwei und ziehen davon die zweite ab, so erhalten wir

$$x^2 + 2ax + y^2 - a^2 = (\Delta' - \Delta_2) R.$$

Diese Gleichung, in welcher einfach für  $\Delta' - \Delta_2$  der Gangunterschied  $-\Delta$  der von uns untersuchten Interferenzerscheinung einzusetzen ist, stellt thatsächlich ein System von Kreisen dar, deren Mittelpunkt ( $x = -a, y = 0$ ), wie die Erscheinung in Natriumlicht es zeigt, ebensoweit auf der einen Seite des Mittelpunktes  $M_1$  der Newton'schen Ringe entfernt ist, wie das erste reflectirte Bild des Mittelpunktes  $M_2$  auf der anderen. Transformirt man zu parallelen Coordinaten mit dem Anfangspunkt im Centrum der Kreise, indem man  $x - a$  für  $x$  einsetzt, so ergibt sich

$$x^2 + y^2 = -\Delta R + 2a^2.$$

Der Radius eines zum Gangunterschied  $\Delta$  gehörigen Kreises ist demnach

$$r = \sqrt{-\Delta R + 2a^2}$$

Der Gangunterschied  $\Delta_c$  im Centrum der Ringe bestimmt sich dadurch, dass  $r = 0$  gesetzt wird zu:

$$\Delta_c = \frac{2a^2}{R}$$

Dies ist derselbe Gangunterschied, den die Newton'schen Ringe im Abstände  $a\sqrt{2}$  vom Centrum haben. Umgekehrt haben unsere Ringe im Abstände  $a\sqrt{2}$  vom Centrum den Gangunterschied, den die Newton'schen im Centrum besitzen, nämlich Null; denn setzt man in dem Ausdrücke für  $r$   $\Delta = 0$ , so wird  $r = a\sqrt{2}$ .

Durch Differentiation der Gleichung

$$r^2 = \Delta R + 2a^2$$

folgt

$$2r dr = - R d\Delta.$$

Daraus erhalten wir die Entfernung  $dr'$  von einem Ringe zum nächsten, indem wir  $d\Delta = \lambda$  setzen:

$$dr' = \frac{\lambda R}{2r}$$

Diese Entfernung zweier benachbarten Ringe beträgt also bei dem Ringe für den Gangunterschied Null

$$\Delta r'_0 = \frac{\lambda R}{2a\sqrt{2}}$$

Die Breite der äquidistanten Knox'schen Streifen  $D_1$  ist

$$\frac{\lambda R}{2a}$$

Die neuen Streifen müssen also, wie es die Beobachtung ergab, enger als die Differenzstreifen  $D_1$  sein, und zwar im Verhältniss  $1/\sqrt{2}$ .

Leider ist es nahezu ausgeschlossen, die Resultate der Rechnung genau mit den Beobachtungen zu vergleichen, denn die neuen Streifen sind nicht mehr deutlich zu unterscheiden, wo sie sich mit den Differenzstreifen und Newton'schen Ringen kreuzen. Daher kann man weder sehen in welchem Verhältniss der Schnitt des Null-Streifens mit der Verbindungslinie der Mittelpunkte  $M_1$  und  $M_2$  der Newton'schen Ringe die Strecke  $M_1 M_2$  theilt, noch wie breit die Streifen an der Stelle, wo sie den Differenzstreifen parallel laufen, sind. Soweit sich allerdings aus der Richtung und Entfernung der Streifen an seitlich gelegenen Stellen schliessen lässt, genügen sie den Forderungen der Rechnung.

Das Gesetz für die Aufeinanderfolge der Ringe, nämlich

$$2r dr = - R d\Delta$$

ist, abgesehen von dem Vorzeichen von  $dA$  genau dasselbe, wie für die Newton'schen Ringe selbst, wenn für letztere der Krümmungsradius der angewandten Linse  $R$  ist. Dadurch würde sich auch die Erscheinung erklären, dass die in Natriumlicht beobachteten Streifen so aussehen, als wenn sie eigentlich das erste Glied in der Reihe der Newton'schen Ringe und ihrer reflectirten Bilder vorstellten, d. h. als wenn das ursprüngliche System der Newton'schen Ringe nur ein reflectirtes Bild von ihnen wäre.

Bei den bisherigen Beobachtungen waren die Linien in gemischtem Lichte nicht im Gesichtsfelde geschlossen, so dass eine nach der Theorie sehr charakteristische Eigenschaft derselben nur in homogenem Lichte beobachtet werden konnte. Aus den obigen Rechnungen folgt, dass der Mittelpunkt der neuen Ringe *ceteris paribus* um so näher an den der Newton'schen Ringe rückt, je näher diesem sich andererseits seine reflectirten Bilder befinden. Letztere Entfernungen hängen aber wesentlich von der Dicke der benutzten Linse ab, wählen wir daher eine dünnere Linse, so können wir auch erwarten, den Mittelpunkt der neuen Ringe näher an denjenigen der Newton'schen zu bringen. Dies gelingt in der That mit den einfachsten Hülfsmitteln, nämlich ganz gewöhnlichen biconvexen Brillengläsern, welche man auf eine ebene reflectirende Unterlage legt. Die Aehnlichkeit der neuen Linien mit einem Newton'schen System fällt hier, wenn die Verhältnisse günstig sind, d. h. wenn die farbigen Linien so nahe dem Mittelpunkt der Ringe kommen, dass dort kein Weiss höherer Ordnung mehr sichtbar wird, auch in gemischtem Lichte auf.

Mit dickeren Linsen kann man übrigens unter Umständen auch ganz dasselbe erreichen. Wenn man nämlich dieselben von ihrer Unterlage ein ganz wenig abhebt, so geht mit den Linien eine auffallende Veränderung vor sich. Die Krümmung derselben wächst sehr schnell und zugleich werden sie breiter. Bald schliessen sie sich im Gesichtsfelde zusammen, bewahren aber noch ihren Character als Knox-Brewster'sche Streifen. Beim weiteren Aufheben der Linse rücken sie ihrem Centrum dann immer näher und verwandeln sich schliesslich in ein System, welches auch in gemischtem Lichte dem Newton'schen täuschend ähnlich aussieht, und wie dieses, aber erst

nach ihm im Centrum zusammenschrumpft und verschwindet. Wir wollen die Erscheinung theoretisch nur bis zu dem Moment verfolgen, in welchem eben die Newton'schen Ringe aufgehört haben in gemischtem Lichte sichtbar zu sein, d. h. wir wollen annehmen, dass der Gangunterschied  $\Delta_m$ , welcher durch das Abheben des Glases zu den Gangunterschieden der Newton'schen Ringe hinzukommt, nur eine kleine Anzahl von Wellenlängen beträgt. Dann wird der Gangunterschied der Poisson'schen Strahlen in erster Annäherung um das doppelte,  $2 \Delta_m$  vermehrt. Es gilt also (vgl. p. 402)

$$x^2 + y^2 = r'^2$$

$$r'^2 = \left( \frac{\Delta'}{2} - \Delta_m \right) R$$

wenn man  $r'$  den Radius des Poisson'schen Ringes vom Gangunterschied  $\Delta'$  nennt. Ferner ist für das einmal reflectirte System der Newton'schen Ringe

$$(x - a)^2 + y^2 = r_2^2$$

$$r_2^2 = (\Delta_2 - \Delta_m) R.$$

Multipliciren wir die Gleichung des ersten Systems mit zwei und ziehen davon die Gleichung des zweiten ab, so erhalten wir als Gleichung der neuen Ringe

$$x^2 + 2ax + y^2 - a^2 = (\Delta' - \Delta_2) R - \Delta_m R.$$

Die Kreise besitzen also dasselbe Centrum wie früher. Transformiren wir die Coordinaten auf dieses Centrum als Anfangspunkt, so wird aus der Gleichung

$$x^2 + y^2 = -\Delta R - \Delta_m R + 2a^2.$$

Der Radius des zum Gangunterschied  $\Delta$  gehörigen Ringes ist jetzt

$$r = \sqrt{-\Delta R - \Delta_m R + 2a^2}$$

und soll  $r=0$  werden, so ist der dazu gehörige Gangunterschied

$$= \Delta_m - \frac{2a^2}{R}.$$

Hebt man die Gläser soweit voneinander ab, dass  $\Delta_m = 2a^2/R$  wird, so muss der Streifen für den Gangunterschied Null sich in den Mittelpunkt der Ringe zusammengezogen haben. Der Werth von  $\Delta_m = 2a^2/R$  ist aber gleich dem Gangunterschied

der gewöhnlichen Newton'schen Ringe im Abstände  $a$  vom Centrum; d. h. wenn bei Trennung der Gläser derjenige Newton'sche Ring, welcher ursprünglich durch den Mittelpunkt des einmal reflectirten Newton'schen Systems geht, im Centrum verschwindet, so stellen die neuen Ringe auch in farbigem Licht gerade ein neues Newton'sches System vor. Interessant ist dabei noch, dass die Beziehung ganz unabhängig von der Wellenlänge ist.

Der Gang der Strahlen, deren Interferenz zu den eben behandelten Streifen Anlass gibt, ist Fig. 8 Taf. VI  $ABCC'C''D$  bez.  $AB_1C_1D$ . Die symmetrisch dazu gelegenen Streifen  $k_2$  rühren von der Interferenz derselben Strahlen her, wenn man Auge und Licht vertauscht. Da die Mittelpunkte der Poisson'schen Ringe und der Newton'schen Ringe gegenüber dem vorigen Falle nur vertauscht sind, so ist es nicht nothwendig, die Entwicklungen aufs Neue durchzuführen. Die Gestalt und Lage der Streifen muss immer symmetrisch zu denen der vorigen in Bezug auf den Mittelstreifen des Differenzsystems sein.

In der Gläsercombination, welche wir oben anwandten, nämlich der dicken planconvexen Linse auf der undurchsichtigen ebenen Platte, waren noch einige Linien zu sehen, welche grosse Aehnlichkeit mit den eben beschriebenen besitzen, und zwar namentlich mit den letzten Phasen derselben, ehe sie beim Trennen der Gläser verschwinden. Die neuen Linien haben von vornherein die elliptische, im Gesichtsfeld geschlossene Form und das in auffallender Weise an die Newton'schen Ringe erinnernde Ansehen, welches wir so häufig auch bei den anderen Interferenzerscheinungen wiederfinden. Der Mittelpunkt dieses Systems liegt jenseits des Mittelpunktes der ursprünglichen Newton'schen Ringe auf der Linie, welche letzteren mit seinen reflectirten Bildern verbindet, aber näher an demselben, wie der Mittelpunkt des vorigen Systems. Wie die Ringe des vorigen Systems schrumpfen auch die neuen in ihrem Centrum zusammen, wenn man die Linse abhebt. Sie erklären sich durch die Poisson'schen Strahlen nächsthöherer Ordnung in Verbindung mit den Newton'schen Ringen. Die Gleichung der Linien, welche durch Interferenz des an der oberen Fläche der dünnen Luftschicht reflectirten Lichtes mit

demjenigen entstehen, welches in der Luftschicht dreimal hin und her geworfen worden ist, heisst

$$x^2 + y^2 = r_{..}^2, \quad \bullet$$

wobei  $r_{..}$  der Radius eines Ringes mit dem Gangunterschiede  $\Delta_{..}$  durch die Beziehung

$$r_{..}^2 = \frac{\Delta_{..}}{3} R$$

verknüpft ist. Die Gleichung des einmal reflectirten Bildes der Newton'schen Ringe ist, wie früher

$$(x - a)^2 + y^2 = r_2^2,$$

indem gleichzeitig wieder

$$r_2^2 = \Delta_2 R$$

ist. Wir erhalten das dem Gangunterschied  $\Delta = \Delta_2 - \Delta_{..}$  entsprechende Differenzsystem, wenn wir die Werthe von  $r_2^2$  und  $r_{..}^2$  in die Kreisgleichungen einsetzen und die zweite von der mit drei multiplicirten ersten abziehen. So ergibt sich

$$x^2 + y^2 + ax - \frac{a^2}{2} = (\Delta_{..} - \Delta_2) \frac{R}{2} = -\Delta \frac{R}{2}.$$

Transformiren wir nach dem Mittelpunkte der durch diese Gleichung dargestellten Ringe, d. h. den Punkt  $x = -a/2, y = 0$ , indem wir  $x - a/2$  für  $x$  einsetzen, so wird

$$x^2 + y^2 = \frac{3}{4} a^2 - \Delta \frac{R}{2} = r^2.$$

In dem Centrum ( $r=0$ ) ist der Gangunterschied gleich  $\frac{3}{2} a^2/R$ , also so gross wie der des Newton'schen Ringes vom Radius  $a\sqrt{3/2}$ . Dass der Mittelpunkt der beobachteten Ringe thatsächlich sehr nahezu, wenn nicht genau in den Punkt  $x = -a/2, y = 0$  fällt, erkennt man an einem reflectirten Bilde derselben, welches genau symmetrisch zu dem Mittelstreifen des Differenzsystems  $D_1$  ist, dessen Mittelpunkt also bei  $x = +a/2, y = 0$  liegt. Da die Entfernung der reflectirten Bilder bei den übrigen Interferenzlinien, ebenso wie für die Newton'schen,  $a$  beträgt, so muss demnach der Mittelpunkt des Systems selbst bei  $x = -a/2, y = 0$  sein.

In derselben Weise wie bei den früheren Linien lässt sich nachweisen, dass auch diese Ringe sich beim Abheben der Gläser im Mittelpunkte zusammenziehen und dort verschwinden



müssen. Die Rechnung bietet kein neues Moment und kann daher übergangen werden.

Will man eine genauere Theorie der in diesem Paragraphen beschriebenen Linien geben, so muss man auch auf die Phasenänderungen bei den Reflexionen Rücksicht nehmen, welche in den vorstehenden Rechnungen vernachlässigt sind.

Es mag eigenthümlich erscheinen, dass die Poisson'schen Strahlen, deren Wirksamkeit bisher so sehr zurücktrat, dass man nur unter ganz ungewöhnlichen Verhältnissen, und dann nicht mit voller Sicherheit, die von ihnen direct veranlassten Ringe beobachtete, als Grundlage zur Erklärung von Erscheinungen dienen sollen, welche häufig und deutlich auftreten. Es ist aber dieser Umstand nicht ganz unerklärlich. Die Poisson'schen Ringe der verschiedenen Ordnungen sind in erster Annäherung alle concentrisch und lagern sich derart übereinander, dass man den Einfluss der einzelnen im Gesamtbilde nicht wohl erkennen kann. Dagegen liegen die Differenzsysteme, zu denen sie mit den Newton'schen Ringen zusammen Veranlassung geben, weit voneinander getrennt und können deshalb als gesonderte Systeme sichtbar werden.

#### §. 4. Die beweglichen Systeme.

In der Linsencombination, welche im vorigen Paragraphen zuerst erwähnt wurde, fanden sich, bei Ablendung überflüssigen Lichtes, im dritten Schatten noch weitere Interferenzerscheinungen, welche nicht darauf zurückgeführt werden konnten, dass die Gläser nahezu gleich dick waren, weil sie sich später auch in vielen Combinationen zeigten, welche dieser Bedingung nicht genügten. Ein Theil der Erscheinung bestand aus einem System von parallelen Linien *D*, welches in jeder Hinsicht den von v. d. Willigen genauer untersuchten Knox-Brewster'schen Linien ähnlich war, mit dem einen allerdings sehr auffallenden Unterschiede, dass seine Lage sich nicht ohne Weiteres aus der der Newton'schen Ringe und ihrer reflectirten Bilder ergab. Namentlich tritt dieser Unterschied hervor, wenn man das obere Glas der Combination bewegt, so dass die Newton'schen Ringe an verschiedene Stellen gebracht werden. Lässt man dieselben vom Beobachter gegen das Licht zu wandern, so bewegen sich die neuen Linien gerade im entgegengesetzten Sinne, wobei sie

ihrer ursprünglichen Lage parallel bleiben. Dies ist der Fall, welches von beiden Gläsern auch oben liegen mag, das ebene oder das planconvexe. Wurde ein Theil der ebenen Seite des Letzteren mit Asphaltlack überzogen und die planparallele Platte auf die convexe Fläche desselben gelegt, so waren die Linien auf den lackirten Theilen nahezu beseitigt, zum Beweise dafür, dass bei ihrer Entstehung eine Reflexion an der betreffenden Fläche mitwirkt. Dieselben Streifen waren auch sichtbar, wenn die ebenen Flächen der beiden Gläser aneinanderlagen. Besonders bemerkenswerth ist die Beweglichkeit der Streifen in dem Falle, dass die Gläser durch eine Fassung in ihrer gegenseitigen Lage festgehalten werden, und dann das ganze System in der Ebene seiner Planflächen herumdreht wird. Das Liniensystem wandert dabei, indem es der Querrichtung wieder nahezu parallel bleibt, zwischen zwei äussersten Stellungen hin und her, die aber nur bei manchen Combinationen beide in's Gesichtsfeld fallen. Bei der erwähnten Combination thun sie es z. B. nicht, sondern das Streifensystem geht, wenn man dieselbe fortgesetzt in einem Sinne herumdreht, erst in einer Richtung aus dem Gesichtsfelde, kehrt von dort wieder zurück, verschwindet dann nach der entgegengesetzten Seite und kommt auch von dort zurück. In den Fällen, dass die beiden äussersten Lagen der Linien noch in's Gesichtsfeld fallen, kann man beobachten, dass eine Drehung der Gläser in der Ebene ihrer Planflächen um  $180^\circ$  erforderlich ist, damit die Linien aus der einen Stellung in die andere gehen. Mehrere Male erstreckte sich bei Combinationen der Bereich, über den die Linien sich bewegen, von den äussersten in gemischtem Lichte sichtbaren Stellen der Newton'schen Ringe, bis zu den äussersten unter denselben Bedingungen sichtbaren Ringen des zweimal reflectirten Bildes derselben, d. h. über den ganzen Raum, den in gewöhnlichem Lichte die drei ersten Newton'schen Systeme einnehmen.

Die Streifen sind, wie man leicht erkennen kann, wenn sie nahezu mit den Differenzstreifen  $D_1$  oder  $D_2$  zusammenfallen etwa von derselben Breite wie jene, und in ihrer Begleitung treten, was die Aehnlichkeit noch vermehrt, gekrümmte Streifen auf, welche gegen sie ungefähr ebenso liegen, wie die beiden in § 3 zuerst beschriebenen Systeme  $k_1$  und  $k_2$  zu  $D_1$ .

Das eine dieser Systeme  $k_1'$  ist in entgegengesetztem Sinne gekrümmt, wie das andere  $k_2'$ . Das dem Beobachter nähere System  $k_2'$  wendet ihm seine concave Seite zu, das andere seine convexe. Die Krümmung ist in unserem Falle wie bei den erwähnten Systemen nicht so stark, dass die Curven im Gesichtsfeld geschlossene Linienzüge bilden. So stellten sich die Systeme wenigstens Anfangs dar. Während die in § 3 beschriebenen Linien vollständig symmetrisch zu dem Mittelstreifen des Differenzsystemes  $D_1$  lagen, ist das für unsere neuen gekrümmten Systeme bezüglich des Mittelstreifens der beweglichen geraden Linien  $D$  im allgemeinen durchaus nicht der Fall. Die Curven  $k_1'$  können bei gewissen Lagen der Linien  $D$  in der Nähe der Mittellinie  $M_1 M_2 M_3$  in das Gebiet der Curven  $D$  hineinlaufen, während die Curven  $k_2'$  auch wo sie den  $D$  am nächsten kommen, nämlich gleichfalls in der Mittellinie, immer noch durch einen Zwischenraum von denselben getrennt sind, und umgekehrt. In beiden Fällen sind die Linien  $k_1'$  und  $k_2'$  sowohl was die Stärke der Krümmung, wie auch was ihre Breite anlangt, von einander verschieden. Während das System  $D$ , sowohl wie die Linien  $k_1'$  und  $k_2'$  sich dadurch besonders auszeichnen, dass sie sich über bedeutende Strecken bewegen können, ohne dass sich die Newton'schen Ringe merklich ändern, denn auch  $k_1'$  und  $k_2'$  machen die Verschiebungen von  $D$  in gleichem Sinne mit, besteht doch ein deutlicher Zusammenhang zwischen den Systemen  $D, k_1', k_2'$  und den Newton'schen Ringen. Das sieht man am besten, wenn  $D$  bei seiner Bewegung entweder in das Gebiet der bei gewöhnlichem Lichte sichtbaren Newton'schen Ringe, oder dasjenige ihres zweimal reflectirten Bildes gelangt. Zugleich erkennt man, dass bezüglich der erwähnten beiden Systeme Newton'scher Ringe eine Art reciproker Beziehung zwischen den Linien  $k_1'$  und  $k_2'$  zu herrschen scheint. Diese Beziehung ist derart, dass wenn sich  $D$  aus der Mittellage zwischen den Mittelpunkten  $M_1$  und  $M_3$  der besagten Newton'schen Ringe etwa nach  $M_1$  hin bewegt, das Verhalten von  $k_1'$  und  $k_2'$  genau dasselbe ist, wie dasjenige bezw. von  $k_2'$  und  $k_1'$ , wenn ich  $D$  in der entgegengesetzten Richtung, also nach  $M_3$  zu bewege. Es tauschen dabei gleichzeitig  $M_1$  und  $M_3$ , sowohl wie  $k_1'$  und  $k_2'$  ihre Rollen. Danach müssen, wenn der Mittelstreifen von  $D$

in der Mitte zwischen  $M_1$  und  $M_3$  liegt, d. h. durch  $M_2$  geht, die Systeme  $k_1$  und  $k_2$  zu diesem Mittelstreifen symmetrisch sein. Das ist auch in manchen Combinationen der Fall, obwohl in anderen Gläsern Unregelmässigkeiten, von denen  $D$  entschieden mehr besitzt als  $D_1$ , eine geringe Neigung der Linien  $D$  gegen die Linien  $D_1$  und daher auch eine kleine Abweichung von der erwähnten Symmetrie veranlassen. Bewegen sich nun die  $D$  soweit nach  $M_1$ , dass sie sich mit den in gewöhnlichen Lichte sichtbaren Ringen des Newton'schen Systemes  $M_1$  schneiden, so werden die Streifen von  $k_1$  immer breiter und ihre Krümmung nimmt zu. Zugleich erkennt man dann, dass die Streifen  $k_1$  aus dem Schnitte der Linien  $D$  mit den Newton'schen entstehen. Im Gegensatz hierzu werden die Linien  $k_2$  bei derselben Bewegung immer enger, während ihre Krümmung abnimmt, und es entsteht zwischen ihnen und den Linien  $D$  ein sich vergrößernder Zwischenraum. Die Veränderungen der  $k_1$  und  $k_2$ , im Falle  $D$  sich nicht in der Richtung von  $M_1$  nach  $M_3$ , sondern in der entgegengesetzten bewegt, ergeben sich aus der vorher erwähnten reciproken Beziehung.

Bei der Theorie der Erscheinungen haben wir vorzugsweise zu berücksichtigen, einerseits, dass namentlich die Linien des Geradensystems nicht unmittelbar mit den Newton'schen Ringen zusammenhängen, andererseits, dass noch keine grosse Anzahl von Reflexionen bei denselben in Betracht kommen, da die Linien im dritten Schatten sichtbar sind. Diesen und allen anderen Eigenthümlichkeiten wird man gerecht, wenn man das Geradensystem durch die Interferenz von Strahlen erklärt, welche wie  $ABCD$  und  $AB_1C_1D$  in Fig. 9 (Taf. VI) verlaufen. Man erkennt, dass derartige Interferenzsysteme sich nicht direct aus den Newton'schen Ringen ableiten lassen. Um aber überhaupt einen Aufschluss über ihre Form auf möglichst einfache Weise zu erhalten, machen wir verschiedene Voraussetzungen. Zuerst, dass die Dicken und, der Brechungsexponent der angewandten Gläser gleich sind, und dann, dass es möglich wäre, die Interferenz von Strahlen zu beobachten, für welche die Wege, die sie hinter den Stellen  $B$ , bez.  $B_1$  zurücklegen, genau gleich wären, oder auch die Interferenz von Strahlen, bei welchen eine Wegdifferenz erst

hinter den Punkten  $C$ , bez.  $C_1$  eintritt. Weder der eine noch der andere der beiden zuletzt angegebenen Fälle, ist thatsächlich mit unseren gewöhnlichen Mitteln zu erreichen. In beiden würde der Gangunterschied der Strahlen daher rühren, dass der eine Strahl die Luftschicht, der andere eine gleich dicke Glasschicht durchläuft. Nennen wir die Dicke der Luftschicht  $d$ , so besteht, wie früher, die Beziehung:

$$r^2 = 2dR,$$

aber der Gangunterschied  $\Delta$  ist nicht gleich  $2d$ , sondern  $d(n-1)$ . In der Formel  $r^2 = (2\Delta/(n-1)) \cdot R$  können wir daher einfach  $2R/(n-1)$  als Krümmungsradius eines Glases auffassen, und ersehen dann, dass die Curven, welche unseren fingirten Interferenzen entsprechen, die Form von Newton'schen Ringen haben, von denen das eine System direct gesehen, das andere einmal an der obersten und einmal an der untersten Fläche der Gläser reflectirt wird. Obwohl die beiden Systeme selbst nicht entstehen können, so lassen sich doch die Linien, welche durch Interferenz der Strahlen  $ABCD$  und  $AB_1C_1D$  entstehen, als Differenzsystem derselben auffassen. Die Entfernung der Mittelpunkte der fingirten Systeme wäre gleich derjenigen des Mittelpunktes der Newton'schen Ringe von seinem zweimal reflectirten Bilde. Die Breite der Differenzstreifen wäre also nach § 1, da  $a$  hier zweimal so gross wie das frühere,  $2R/(n-1)$  etwa viermal so gross wie  $R$  ist, immerhin das Doppelte von derjenigen der Differenzstreifen  $D_1$ . Vorher erwähnten wir, dass die Beobachtung sie von gleicher Breite liefert. Das ist aber nur für einen bestimmten Einfallswinkel der Fall. Bei steilerem Einfall werden die beweglichen Streifen im Verhältniss zu den festen, deren Abstand natürlich auch wächst, immer breiter, sodass sich möglicherweise die von der Theorie geforderte Entfernung der Streifen ergeben kann. Bei schrägerem Einfall dagegen sinkt das Verhältniss der Breiten bis unter 1. Es ist also von einer Bestätigung der Theorie, was die Breite der Streifen anlangt, nicht die Rede. Allerdings steckt in den obigen Voraussetzungen auch viel mehr Hypothetisches, als es bei den früheren Rechnungen der Fall ist. Es scheint, als ob die Berechnung der Streifenbreite sich nicht auf so kurzem Wege

durchführen lasse, und die Theorie, ohne derartige Hilfsmittel, ist so wenig einfach und übersichtlich, dass wir hier vorläufig davon absehen wollen. Nur mag noch erwähnt werden, dass die Bewegung der Streifen bei Drehung der Gläser, in der Richtung ihrer ebenen Flächen, nicht erklärt werden kann, wenn man annimmt, dass die Axe der Linse mit der Normalen der planparallelen Platte zusammenfällt und dass um diese gemeinsame Axe der ganzen Combination alles symmetrisch ist. Welche Abweichung von der Symmetrie die Bewegung der Streifen vorzugsweise veranlasst, darüber müssen eingehendere Versuche mit zahlreichen Combinationen und die entsprechenden Rechnungen Aufschluss geben.

Halten wir an unserer Erklärung der Streifen fest — eine principiell andere Erklärung habe ich überhaupt nicht finden können — so ergeben sich die krummen Begleiter der beweglichen geraden Streifen durch die Interferenz von Strahlen, welche wie  $A'AB_1C_1DE$  und  $A'ABCD''E$  oder wie  $A'B'C'D'E$  und  $A'ABCD''DE$  verlaufen. Wir haben es hier nun mit dem merkwürdigen Falle zu thun, dass, trotzdem die beweglichen Streifen sich rechnerisch durchaus nicht durch Anwendung des bisherigen kürzenden Verfahrens behandeln lassen, dieses Verfahren wieder Bedeutung erlangt, wenn es sich darum handelt, den Zusammenhang der gekrümmten Streifen einerseits mit den Newton'schen, andererseits mit den geraden beweglichen Streifen zu erklären. Die Strahlen  $A'ABCD''DE$  und  $A'ABCD''E$  erzeugen nämlich durch ihre Interferenz das System der Newton'schen Ringe (Gangunterschied  $\Delta_1$ ), diejenigen  $A'AB_1C_1DE$  und  $A'B'C'D'E$  das zweimal reflectirte Bild derselben (Gangunterschied  $\Delta_3$ ). Nennen wir die Gangdifferenzen der geraden beweglichen und der krummen Streifen, bez.:

$$A'AB_1C_1DE - A'ABCD''DE = \Delta_g$$

und

$$A'AB_1C_1DE - A'ABCD''E = \Delta_{k_1}$$

$$A'B'C'D'E - A'ABCD''DE = \Delta_{k_2}$$

so ist:

$$(\Delta_g - \Delta_{k_2}) = A'ABCD''E - A'ABCD''DE = \Delta_1$$

$$(\Delta_g - \Delta_{k_1}) = A'AB_1C_1DE - A'B'C'D'E = \Delta_3,$$

d. h. die Systeme  $k_1$  und  $k_2$  sind als Differenzsysteme der

geraden beweglichen mit dem ursprünglichen, bez. dem einmal an der obersten und einmal an der untersten Fläche reflectirten Bilde des Newton'schen Systems anzusehen. Daraus erklären sich vollkommen die beobachteten Eigenschaften von  $k_1$  und  $k_2$ , wenn wir die Rechnungen nach Analogie derjenigen in § 1 führen.

§ 5. Ueber die durch gleiche Dicke der Gläser verursachten Interferenzsysteme.

Im Vorhergehenden wurden mehrfach Interferenzen erwähnt, welche im Newton'schen Farbenglase dadurch entstehen, dass die benutzten Gläser bestimmte Dickenverhältnisse haben. Die Erscheinungen fanden sich zuerst in derselben Combination, welche Hrn. Höhl im physikalischen Institute des Münchener Polytechnikums zu einer Prüfung der Theorie der Newton'schen Ringe in durchgehendem Lichte gedient hatte. Sie umfassen eine ganze Reihe von Streifensystemen, die durch ihre grosse Regelmässigkeit und ihren Zusammenhang, sowohl untereinander, wie mit den Newton'schen Ringen selbst und einigen anderen unter den oben beschriebenen Interferenzerscheinungen von Interesse sind.

Die auffallendsten der neuen Interferenzlinien sind in der erwähnten Gläsercombination bei Anwendung von Natriumlicht zu erkennen und bilden zwei Systeme von concentrischen Ringen, welche mit den Newton'schen Ringen selbst die grösste Aehnlichkeit haben. Die Ringe folgen, wie jene immer enger aufeinander, je weiter sie von ihrem, jedem Systeme gemeinsamen Mittelpunkte entfernt sind. Sie sind sichtbar, ohne dass irgendwelches Licht abgeblendet wird, werden aber besonders deutlich, wenn man nach dem Herschel'schen Verfahren im zweiten Schatten beobachtet. Die Mittelpunkte der beiden Systeme fallen nicht mit denjenigen der Newton'schen Systeme zusammen, und durch ihre Lage verliert im allgemeinen das gesammte Bild von Interferenzerscheinungen den einen Grad von Symmetrie, welcher ihm bisher noch eigen war, nämlich die Symmetrie zwischen rechts und links. In besonderen Fällen lässt sich diese Symmetrie allerdings wieder herstellen; denn die Lage der Ringe ist von der Lage der Gläser abhängig. Dreht man die Gläser in der Ebene ihrer ebenen



Flächen etwa um das Centrum der ursprünglichen Newton'schen Ringe, so bewegen sich die Mittelpunkte der neuen Systeme ebenfalls und zwar in gleichem Sinne mit. Die Verbindungslinie der Mittelpunkte bleibt dabei immer ungefähr parallel der Richtung vom Beobachter auf das Licht zu, und der Abstand der Mittelpunkte scheint gleichfalls ziemlich constant zu bleiben. Man könnte demnach daran denken, dass das dem Beobachter nähere System das reflectirte Bild des entfernteren wäre. Der Abstand der beiden Mittelpunkte ist allerdings bedeutend geringer wie der der Newton'schen Ringe und ihres reflectirten Bildes. Möglicherweise könnte aber der scheinbare Ort der Interferenzerscheinung, über den wir bisher noch nichts wissen, <sup>1)</sup> so nahe an die reflectirende Fläche rücken, dass sich dadurch der geringere Abstand erklärte. Ganz unverträglich mit der Annahme, dass das eine System nur das reflectirte Bild des anderen ist, bleibt aber wohl ein anderer Umstand, welcher in hohem Grade auffallend ist, und den man bei der vorerwähnten Drehung der Combination bemerkt. Obwohl nämlich die Gläser durch eine Metallfassung in ihrer gegenseitigen Lage festgehalten wurden, so dass sich die Ordnung der Newton'schen Ringe nicht änderte, schrumpften die neuen Ringe entweder zusammen, um im Mittelpunkte zu verschwinden, oder sie entwickelten sich aus diesem und dehnten sich rasch aus; und zwar war der Zustand des einen Ringes immer gerade der entgegengesetzte, wie der des anderen. Bewegen sich die Mittelpunkte der Ringe vom Beobachter auf das Licht zu, so dehnen sich die Ringe des dem Lichte näheren Systemes aus und die anderen ziehen sich zusammen.

Die Curven, auf denen sich die Mittelpunkte bewegen, sind Ovale, welche die Mittelpunkte des ursprünglichen und des einmal reflectirten Newton'schen Systemes einschliessen. Die Ringe der beiden Systeme haben, abgesehen von dem erwähnten Unterschiede, grosse Aehnlichkeit, sie würden als

---

1) Der Ort der Newton'schen Interferenzringe selbst ist nach den neueren Untersuchungen (vgl. die Arbeiten von Sohncke und Wangerin sowie von Feussner) ja auch durchaus kein einfacher. Ich halte mich bei den ohnehin verwickelten Erscheinungen einstweilen an die Schätzungen, welche den ersten Annäherungen entsprechen.

Newton'sche Ringe aufgefasst Gläsern von annähernd derselben Krümmung angehören, und zwar müsste die Krümmung beträchtlich stärker sein als die der benutzten Gläser, was man daran sieht, dass beide Ringsysteme bedeutend enger sind als die Newton'schen Ringe.

In der Begleitung der beiden Systeme, die nach ihrer Stellung, ihrer Grösse und ihrer gemeinsamen Bewegung einen nahen inneren Zusammenhang vermuthen lassen, befindet sich ein weiteres System von Ringen, welches ebenfalls als ein Newton'sches System aufgefasst werden könnte. Auch dieses ist enger wie das System der echten Newton'schen Ringe und ungefähr, aber nicht ganz von derselben Breite wie die beiden erwähnten Systeme. Diese Angaben beziehen sich auf den allgemeinen Charakter des Gesetzes, nach dem die Ringe aufeinander folgen, und der ändert sich sehr wenig, wenn bei den veränderlichen Systemen auch ganze Reihen von Ringen im Mittelpunkt verschwunden sind, oder sich daraus entwickelt haben. Unser Ringsystem, welches wir das System III nennen wollen, besteht zwar auch aus concentrischen Ringen, sein Mittelpunkt fällt aber wieder nicht mit dem der Newton'schen Ringe zusammen, sondern bewegt sich bei einer Drehung der Gläser um diesen in gleichem Sinne mit herum. Die gegenseitige Stellung der drei Systeme lässt sich nicht ganz einfach beschreiben. Das dritte scheint gewissermassen die beiden anderen, I und II mit den ursprünglichen Newton'schen Ringen und ihrem einmal reflectirten Bilde zu verbinden, indem es sich immer zwischen dieselben lagert. Es dreht sich also auf einem kleineren Oval um die beiden Mittelpunkte der besagten Newton'schen Ringe als die Mittelpunkte der Systeme I und II und liegt immer auf der Seite, nach der sich auch jene, von den Newton'schen Systemen aus gesehen, befinden. Da sich aber keines von den drei Systemen direct auf einem Kreise, oder bei schiefer Incidenz der entsprechenden Ellipse, um den Mittelpunkt eines Newton'schen Systemes bewegt, so ist der innere Zusammenhang der Bewegung der drei Systeme einigermaßen complicirt und aus einer bloß experimentellen Untersuchung schwer zu ersehen. Die Ringe III stehen zu denen I und II dadurch in einem gewissen Gegensatze, dass sie bei einer Umdrehung der Gläser wesentlich nur ihre Stellung ändern,

und nicht wie jene rasch im Centrum verschwinden oder daraus hervorquellen. Im Uebrigen sind die Bedingungen, unter denen man sie sieht, ungefähr dieselben, wie für die Ringe I und II. Homogenes Licht ist dazu erforderlich und eine Abblendung unnöthiger Strahlen von grossem Vortheile.

Die gemeinsame Bewegung der Systeme hat etwas vom Getriebe vieler Zahnräder, und dieser Eindruck wird noch verstärkt durch ein weiteres System IV, welches in der erwähnten Combination gegen die anderen zurücktrat, dafür aber wieder eine Eigenthümlichkeit aufwies, welche jene dort nicht besitzen und welche bei der Erklärung der ganzen Reihe als wichtiger Anhaltspunkt diene. Herr N. Schlumberger machte mich auf dieses System aufmerksam, als ich ihm die übrigen in homogenem Lichte zeigte. Es besteht wieder aus scheinbar concentrischen Kreisen, deren Mittelpunkt diesmal aber ausserhalb der Gläser liegt. Sonst nimmt das neue System an der Bewegung der anderen Theil, und zwar wie das System III, ohne wesentliche Veränderung der Ringe selbst. Der Theil des Systems, den wir sehen können, besteht aus nahezu äquidistanten Linien, welche ziemlich geringen Abstand haben, ähnlich wie die Newton'schen Ringe in einiger Entfernung vom Mittelpunkte. Bei Beobachtung der im vorigen Paragraphen beschriebenen beweglichen Streifen hatte ich zuweilen bei gewöhnlichem Lampenlichte an der einen Seite der Gläser ein ganz feines gebogenes Streifensystem gefunden, dessen concave Seite nach aussen gekehrt war. Bei Drehung der Gläser in der Ebene ihrer ebenen Flächen bewegte sich das System in gleichem Sinne mit, da es aber so sehr nach der Seite lag, verschwand es schnell aus dem Gesichtsfelde. Bewegt man die Gläser weiter, bis sie etwa einmal halb herumgedreht sind, so kommen die Streifen des Systems auf der anderen Seite wieder in das Gesichtsfeld zurück. Ihr Aussehen ist wieder dasselbe wie früher, ihre concave Seite ist wieder nach aussen gekehrt, so dass der von ihnen sichtbare Theil zu dem früher sichtbaren nicht parallel, sondern symmetrisch liegt. Auch hier bewegen sich die Streifen in gleichem Sinne wie die Ringe I, II, III, und wie die beweglichen Streifen des vorigen Paragraphen und verschwinden bei weiterer Drehung aus demselben Grunde wie früher aus dem

Gesichtsfelde. Die Streifen sind offenbar nicht durch sehr complicirte Verhältnisse veranlasst, denn man sieht sie beim Abblenden des Lichtes schon im ersten Schatten. Ihr Zusammenhang mit den beweglichen Streifen des vorigen Paragraphen ist sehr wahrscheinlich. Sie sind indessen nicht symmetrisch zu jenen, sondern der muthmassliche Mittelpunkt der gebogenen Streifen liegt ziemlich weit ab von dem mittelsten der beweglichen geraden Streifen. Zuweilen sieht man nun ein zweites System krummer Linien, welches ähnlich aussieht, als ob es das reflectirte Bild des ersteren wäre. Durch den Schnitt dieser beiden gekrümmten scheint das bewegliche gerade System zu gehen. Wie dem auch sei, von besonderem Interesse sind die gebogenen Streifen jedenfalls, und umsomehr, als sie mit dem in Natriumlicht gesehenen System IV übereinzustimmen scheinen. Dass Linien, welche in die Classe der Knox-Brewster'schen gehören und in gemischtem Lichte aus einer Reihe farbiger Streifen bestehen, welche sich beiderseits einem farblosen anschmiegen, in homogenem Lichte sich zu einem Systeme Newton'scher Ringe ergänzen, ist im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung schon verschiedentlich vorgekommen. Während die wenigen in weissem Lichte sichtbaren Linien des Systems IV nur in gewissen Lagen der Gläser in das Gesichtsfeld fallen, lässt sich an ihrer Fortsetzung in homogenem Lichte erkennen, dass das System sich ähnlich wie I, II und III, nur auf einem grösseren Ovale, um die Newton'schen Ringe herumbewegt. Andererseits ist die Identität des IV. Systems mit den farbigen Streifen dadurch von Werth, dass sie uns lehrt, dass wenigstens einige von den bei den Systemen I, II, III und IV vorkommenden Interferenzen solche mit niederem Gangunterschiede sind.

Auch die Erscheinungen, welche im vorigen Paragraphen beschrieben wurden, beobachtete ich zuerst in derselben Linsencombination, fand dieselben dann aber in ähnlichen Gläsern wieder. Machte ich dagegen hier den Versuch mit einer planconvexen Linse von gleicher Krümmung und einer anderen planparallelen Platte, so war von den sämmtlichen Erscheinungen I, II, III, IV keine einzige zu sehen. Dasselbe Resultat hatte ich bei vielen anderen Gläsern sowohl bei Combinationen von der beschriebenen Art, wie bei solchen von

Biconvexlinsen mit ebenen Platten, von biconvexen Linsen unter sich, oder von solchen mit biconcaven Linsen. In einigen Ausnahmefällen, und zwar mit Linsen des erwähnten Brillenkastens, fanden sich Erscheinungen wieder, welche unter Umständen den Systemen I, II, III und IV ausserordentlich ähnlich waren. Meistens fanden sich solche zusammengehörige Gläser unter den Biconvexlinsen. Nur in einem Falle konnte ein System, welches mit einem der genannten übereinzustimmen schien, in der Combination einer biconcaven mit einer biconvexen Linse beobachtet werden. Dass endlich derartige Ringe nur einmal in der Verbindung einer Convexlinse mit einer planparallelen Platte vorkamen, liegt wohl daran, dass nur wenige Planplatten von geeigneter Dicke zur Verfügung standen. Die Experimente führen nämlich darauf, dass bei dieser Erscheinung in anderer Weise wie bei den sämtlichen früher beschriebenen, die Dickenverhältnisse der Gläser eine Rolle spielen. Es ist gar nichts Ungewöhnliches, dass man die Erscheinung in einer Linsencombination sieht, aber nicht in einer anderen, bei der nur die eine Linse durch eine andere, ihr an Krümmung ganz gleiche, ersetzt wird.

Manche unter den Combinationen zweier Biconvexlinsen zeigten die Systeme I bis IV in genau demselben Zusammenhange, wie die Gläser, in welchen sie zuerst gefunden wurden. Obwohl die Ringe, ebenso wie die Newton'schen, viel enger waren, wie dort, gestatteten sie die Beobachtung nicht unwesentlicher Eigenheiten. Schon der Umstand, dass man mit den neuen Combinationen nicht so vorsichtig zu sein brauchte wie mit der früheren, war von grossem Vortheile. Bei Interferenzerscheinungen dieser Art ist nämlich die Gefahr sehr bedeutend, dass man sie einigemal sieht, dann, ehe man ihre Erklärung findet, bei Veränderung der Versuche verliert und schliesslich grosse Mühe und lange Zeit darauf verwenden muss, um sie nur wieder zu erhalten. Brewster erwähnt, dass er diese Erfahrung machte, ich hatte Gelegenheit, sie verschiedentlich zu wiederholen, und liess daher die Linsen der ersten Combination dauernd in ihrer Fassung.

In dieser Combination waren auch in gewöhnlichem Lichte die Linien des IV. Systems zu sehen gewesen. In den neuen Gläsern war das häufig anders und die Erscheinungen wechselten

schnell, wenn die Linsen aufeinander hin und her bewegt wurden. Zuweilen war keines von den vier Systemen deutlich, zuweilen alle miteinander. In letzterem Falle war unter Umständen auch das IV. System ebenso wie die übrigen nur in homogenem Lichte zu erkennen, bei anderen Lagen eines oder das andere auch in gemischtem Lichte und, was das Wichtigste ist, einigemale auch alle vier Systeme in letzterem. Das heisst also, die sämtlichen Systeme I bis IV werden bei gewissen Lagen bestimmter Linsen durch Interferenz von Strahlen mit ganz geringen Gangunterschieden hervorgebracht. Speciell für das IV. System bemerkenswerth war noch, dass sein Mittelpunkt bei den neuen Linsencombinationen in das Gesichtsfeld fiel und dort, bei Drehung der Linsen um eine Linie, welche ungefähr mit ihren Axen zusammenfiel, auch blieb. Ferner fällt auf, dass man die farbigen Linien desselben oft als geschlossene Kreise oder Ellipsen beobachten konnte, und dass auch die Ringe in der Nähe des Mittelpunktes sowohl in homogenem Lichte wie in gemischtem, wenn in letzterem Falle durch Verschiebungen der beiden Linsen gegeneinander bewirkt wurde, dass kein Weiss höherer Ordnung, sondern Farben in der Mitte vorhanden waren, ganz das Aussehen eines Newton'schen Systems hatten. Aehnlich verhalten sich auch die farbigen Systeme I und II. Die Ringe des einen verschwinden bei Drehung der Combination um ihre Axe<sup>1)</sup> im Centrum, während die des anderen sich daraus entwickeln. Also auch diese Systeme sind unter Umständen sowohl in gemischtem, wie in homogenem Lichte den Newton'schen Ringen ähnlich. Das Gleiche findet endlich zuweilen für die Ringe des III. Systems statt.

Die Annahme, dass die sämtlichen vier Systeme sich durch gleiche Dicke der Gläser erklären könnten, hat vielleicht etwas Befremdliches, wenn man bedenkt, wie gut die Platten in einem Interferenzrefractor gearbeitet sein müssen und wie stark dagegen die Dicke bei den Linsen von Stelle zu Stelle variiert. Dass dadurch aber nicht ähnliche Interferenzerscheinungen in Linsen ausgeschlossen werden, ersieht man schon daraus, dass wir die einfachen Knox'schen Streifen,

---

1) Annähernd fallen ja meistens bei den Versuchen die Axen der benutzten Linsen zusammen.

welche v. d. Willigen genauer untersuchte, nicht nur als Brewster'sche Streifen in der dünnen Luftschicht, sondern auch als solche der Linse auffassen können, auf welche das Licht, nachdem es sie einmal passirt hat, durch die untergelegte Planplatte zurückgeworfen wird. Mach hat ja nachgewiesen, dass die Schicht zwischen den Gläsern durchaus nicht sehr dünn zu sein braucht. Von den Interferenzerscheinungen in den Fernrohrobjectiven und ähnlichen Liniencombinationen gilt dasselbe.

Werden nun zwei Linsen von sehr angenähert gleicher Dicke aufeinandergelegt, so haben wir zunächst einige Möglichkeiten der Interferenz zu berücksichtigen, die wir schon bei der Behandlung der Streifen in zwei nahezu parallel gehaltenen Platten von gleicher Dicke <sup>1)</sup> erwähnt haben. In einem Fall können zwei Strahlen interferiren, von denen der eine (Fig. 10 Taf. VI) den Weg  $ABC_2D_1EF$ , der andere  $AB_1C_1D_1EF$  einschlägt, ein anderesmal können es Strahlen mit dem Verlaufe  $ABC_2D_1EF$  und  $ABCDEF$  sein. Auf's engste verbunden mit beiden ist die Möglichkeit, dass der Strahl  $ABCDEF$  mit  $AB_1C_1D_1EF$  interferirt.

Ferner kann man noch Interferenz zwischen  $ABCDEEF$  und  $ABC_2D_1EF$  und endlich zwischen  $ABC_2D_1EF$  und  $AB_1C_1F$  erwarten. Alle diese Interferenzen zu untersuchen würde sehr schwierig sein, wenn sich nicht einige Beziehungen zwischen ihnen und einigen früher schon behandelten Systemen herausstellten. Beginnen wir z. B. bei den letzten Fällen, und sei:

$$\begin{aligned} ABCDEEF - ABC_2D_1EF &= \Delta_{III} \\ ABC_2D_1EF - AB_1C_1F &= \Delta_{IV}. \end{aligned}$$

Dann findet sich, dass durch Interferenz zweier der hierbei vorkommenden Strahlen ein System entsteht, welches wir schon kennen, nämlich das Summensystem der Newton'schen Ringe und ihres einmal reflectirten Bildes; denn:

$$ABCDEEF - AB_1C_1F = \Delta_s = \Delta_1 + \Delta_2.$$

Aus dieser Gleichung zusammen mit den vorigen folgt nun:

$$\Delta_s = \Delta_{III} + \Delta_{IV},$$

d. h. die beiden Systeme, welche den Gangunterschieden  $\Delta_{III}$  und  $\Delta_{IV}$  entsprechen, stehen miteinander und dem besagten Summensysteme der beiden Newton'schen Systeme in einem

1) Eug. Blasius, Wied. Ann. 45. p. 316—352. § 4. 1892.



sehr einfachen Zusammenhänge. Von dem Summensystem wissen wir, dass es den Gesetzen der Newton'schen Ringe gehorcht, von den Systemen I, II, III und IV sind wir nach den Beobachtungen geneigt, das gleiche anzunehmen. Ist das aber der Fall, so müssen die Centra der zu  $\Delta_1$ ,  $\Delta_{III}$  und  $\Delta_{IV}$  gehörigen Ringe auf einer Geraden liegen. Man kann dies aus den § 1 gegebenen Formeln ableiten, ersieht es aber auch bei Beachtung der Symmetrieverhältnisse. Die Verbindungslinie der Mittelpunkte von I und II ist ungefähr parallel der Linie, auf welcher die Mittelpunkte der reflectirten Bilder des Newton'schen Systems liegen, und da sowohl das Centrum von I wie das von II sich meistens seitlich von dieser Linie befindet, so geht die Verbindungslinie der Mittelpunkte I und II jedenfalls im allgemeinen nicht durch denjenigen des Summensystems. Aber auch die Verbindungslinien zwischen den Mittelpunkten von I und II mit denjenigen von III und IV thun dasselbe in gewissen Lagen nicht. So kommt z. B. bei der Umdrehung der Gläser zweimal der Fall vor, dass  $M_{III}$  ebensoweit von dem Centrum  $M_1$  der Newton'schen Ringe, wie von dem ihres einmal reflectirten Bildes  $M_2$  absteht (Fig. 11 Taf. VI), dann befinden sich einerseits  $M_1$ ,  $M_{III}$  und  $M_{II}$  sowie  $M_2$ ,  $M_{III}$ ,  $M_I$ , andererseits aber auch  $M_1$ ,  $M_I$ ,  $M_{IV}$  und  $M_2$ ,  $M_{II}$ ,  $M_{IV}$  auf je einer Geraden. Zugleich erkennt man hier, dass die beiden Mittelpunkte, deren Verbindungslinien durch  $M_1$ , den Mittelpunkt des Summensystems gehen, nur  $M_{III}$  und  $M_{IV}$  sein können. Es wird also das Ringsystem um  $M_{III}$  dem Gangunterschiede  $\Delta_{III}$  und dasjenige um  $M_{IV}$  dem Gangunterschiede  $\Delta_{IV}$  entsprechen, oder umgekehrt.

Bezeichnen wir nun:

$$\begin{aligned} ABC_2 D_1 EF - AB_1 C_1 D_1 EF &= \Delta_1 \\ ABC_2 D_1 EF - ABCDEF &= \Delta_{II}, \end{aligned}$$

so müssen die Systeme, welche durch die entsprechenden Interferenzen entstehen, wohl I und II sein. Dass dies in der That der Fall ist, lässt sich durch den Zusammenhang der Interferenzen untereinander folgendermassen bestätigen. Aus den Ableitungen des § 1 ergibt sich, dass Strahlen, welche den Verlauf  $AB_1 C_1 D_1 EF$  und  $AB_1 C_1 F$  haben, das Newton'sche System um  $M_1$  mit dem Gangunterschiede  $\Delta_1$ , Strahlen wie  $ABCDEF$

und  $A_1 B_1 C_1 F$  das einmal reflectirte Bild des Newton'schen Systems mit dem Gangunterschiede  $\Delta_2$  erzeugen, d. h.:

$$\begin{aligned} AB_1 C_1 D_1 EF - AB_1 C_1 F &= \Delta_1 \\ ABCDEF - AB_1 C_1 F &= \Delta_2. \end{aligned}$$

Setzen wir die Werthe, welche sich hieraus für  $AB_1 C_1 D_1 EF$  und  $ABCDEF$  ergeben, in die Ausdrücke für  $\Delta_I$  und  $\Delta_{II}$  ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} ABC_2 D_1 EF - (AB_1 C_1 F + \Delta_1) &= \Delta_I \\ ABC_2 D_1 EF - (AB_1 C_1 F + \Delta_2) &= \Delta_{II}. \end{aligned}$$

Nun ist aber, wie wir oben sahen:

$$ABC_2 D_1 EF - AB_1 C_1 F = \Delta_{IV}.$$

Es folgt daher:

$$(G) \quad \begin{cases} \Delta_{IV} - \Delta_1 = \Delta_I \\ \Delta_{IV} - \Delta_2 = \Delta_{II} \end{cases}$$

und mit Berücksichtigung des Umstandes, dass

$$\Delta_{III} + \Delta_{IV} = \Delta_s = \Delta_1 + \Delta_2$$

gehen diese Gleichungen in die Folgenden über:

$$(G') \quad \begin{cases} \Delta_{III} + \Delta_{II} = \Delta_1 \\ \Delta_{III} + \Delta_I = \Delta_2. \end{cases}$$

Die Gleichungen (G) und (G') sind ungemein wichtig; denn sie führen uns in der Erkenntniss des Zusammenhanges der Systeme mit einem Male sehr viel weiter. Schon aus Symmetriegründen ergibt sich, dass, wenn die durch die Gleichungen verknüpften einzelnen Systeme aus concentrischen Ringen bestehen, die Mittelpunkte je dreier in einer Gleichung (G) oder (G') vereinigten Systeme auf einer Geraden liegen müssen. In der That finden wir, dass die Systeme I und II den Bedingungen genügen, welche wir für die Systeme mit den Gangunterschieden  $\Delta_I$  und  $\Delta_{II}$  abgeleitet haben. In der speciellen Lage, welche in Fig. 11 angegeben ist, sieht man besonders gut, dass  $M_I$ ,  $M_{II}$ ,  $M_{III}$  und  $M_{IV}$  die Mittelpunkte der vier neuen Systeme mit denjenigen der Newton'schen Systeme  $M_1$  und  $M_2$  in der Weise zusammenhängen, dass  $M_{III}$  in den Schnittpunkt der Verbindungslinien  $\overline{M_1 M_2}$  und  $\overline{M_I M_2}$ ,  $M_{IV}$  in denjenigen von  $\overline{M_1 M_I}$  und  $\overline{M_2 M_{II}}$  fällt. Da diese Beziehungen auch für die allgemeineren Lagen der Systeme be-

stehen bleiben, so klärt sich fast mit einem Schlage der ganze, auf den ersten Blick so complicirt erscheinende Zusammenhang derselben auf, und man erkennt nun, wenn man die Versuche wiederholt, dass in der That die Ringmittelpunkte den gefundenen Gesetzmässigkeiten gehorchen. Wenn schon nach dieser Uebereinstimmung nicht viel Zweifel darüber herrschen kann, dass für die Erscheinungen die richtige Erklärung gefunden ist, so bestätigt sich die Theorie noch in bemerkenswerther Weise durch den Aufschluss, den sie über einige schon erwähnte Eigenthümlichkeiten der Systeme I und II gibt. Die Gangunterschiede der bei diesen Systemen zur Interferenz kommenden Strahlen sind:

$$\begin{aligned} ABC_2 D_1 EF - AB_1 C_1 D_1 EF &= \Delta_I \\ ABC_2 D_1 EF - ABCDEF &= \Delta_{II}. \end{aligned}$$

Aus denselben ergibt sich ein Differenzsystem:

$$ABCDEF - AB_1 C_1 D_1 EF = \Delta_I - \Delta_{II}.$$

Ein Vergleich mit § 1 zeigt, dass dieses Differenzsystem identisch ist mit dem Differenzsystem der Newton'schen Ringe  $D_1$ , d. h. mit den Knox-Brewster'schen Streifen, die v. d. Willigen genauer untersuchte. Da diese äquidistanten Geraden senkrecht zu der Einfallsebene des Lichtes liegen und bei einer Drehung der Gläser an ihrer Stelle bleiben, so erklärt sich, dass die Mittelpunkte der Systeme I und II derart liegen, dass ihre Verbindungslinie auf den Differenzlinien senkrecht steht, oder durch den im Unendlichen gelegenen Mittelpunkt des als Kreissystem von unendlich grossem Radius aufgefassten Differenzsystems geht. Ferner folgt aber auch, dass die Ringe des einen Systems aus ihrem Centrum hervorquellen müssen, wenn die des anderen in dem ihrigen verschwinden, falls der Abstand der beiden Systeme I und II derselbe bleibt.

Wir können demnach die sämmtlichen vier neuen Systeme aufbauen aus einem einzigen unter ihnen und den bekannten Systemen. Die allen gemeinsame Aehnlichkeit mit Newton'schen Ringen, wird sich im Anschluss an die in § 1 gegebenen Rechnungen erklären, wenn es gelingt, nur für eines derselben diesen Charakter festzustellen.

Die Methode abgekürzter Rechnungen versagt hier aber, gerade so wie einmal im vorigen Paragraphen, d. h., sie würde

sich wohl anwenden lassen, und eines der neuen Ringsysteme ebenso als Summensystem von leichter berechenbaren fingirten Ringsystemen ableiten lassen, wie das bewegliche gerade System als Differenzsystem derselben möglich war; aber bei den Abweichungen, welche die Beobachtung in jenem Falle von der Theorie zeigte, werden wir auch hier von dieser Theorie vorläufig absehen. Die genaueren Rechnungen werden, wie für die Linien des vorigen Paragraphen auf den Mangel an Symmetrie Rücksicht nehmen müssen, der in beiden Fällen die Bewegung der Systeme bei Drehungen der Gläser in der Ebene ihrer ebenen Flächen verursacht.

#### Schluss.

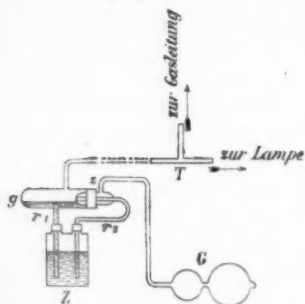
In den Gläsercombinationen, welche zur Erzeugung der Newton'schen Farbenringe dienen, hat zuerst Knox auch Interferenzen anderer Art entdeckt. Ausser den durch ihn, später namentlich durch v. d. Willigen und Mach untersuchten Erscheinungen, lassen sich noch, wie wir gesehen haben, eine ganze Reihe weiterer Systeme beobachten. Zum Theile sind dieselben schon dann vorhanden, wenn eine Convexlinse auf einer undurchsichtigen Unterlage ruht, zum Theil nur, wenn auch die Unterlage eine durchsichtige Linse oder Platte ist, und eine andere Art endlich blos dann deutlich, wenn zwischen den Dicken der beiden angewandten Gläser einfache Verhältnisse bestehen. Einige von diesen Erscheinungen können auch in Linsencombinationen vorkommen, welche nicht die gewöhnlichen Newton'schen Ringe zeigen. Hierher gehören die von Brewster in Fernrohrobjectiven beobachteten Systeme.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ., 1891.

---

## II. Argandlampe für Spectralbeobachtungen; von E. Pringsheim.

Bei der Einstellung und dem Gebrauche von Spectral-Apparaten, -Photometern etc., ist man häufig genöthigt, abwechselnd weisses und monochromatisches Licht anzuwenden. Um das unbequeme Wechseln der Lichtquellen zu vermeiden, bediene ich mich einer Einrichtung, welche gestattet, eine in weiter Entfernung vom Beobachter aufgestellte Argandlampe nach Belieben abwechselnd als weisse und als monochromatische Lichtquelle zu benutzen.



Das angewendete Verfahren ist eine für viele Zwecke sehr bequeme Modification der von Gouy <sup>1)</sup> angegebenen Methode zur Erzeugung farbigter Flammen. In den Schlauch, welcher die Lampe mit der Gasleitung verbindet, wird an irgend einer Stelle ein T-förmiges Glasrohr *T* s. Figur) eingesetzt, dessen einer Ansatz durch einen Schlauch von beliebiger Länge mit einem Zerstäuber *Z* verbunden ist. Dieser zerstäubt mit Hülfe eines gewöhnlichen Gummigebläses *G* (das man natürlich auch durch ein Wasserstrahlgebläse oder dergleichen ersetzen kann) eine Flüssigkeit, etwa Kochsalzlösung, und mischt die aus dem Gebläse kommende Luft nebst den in ihr suspendirten Flüssigkeitsstäubchen dem Leuchtgase bei. Auf diese Weise wird der Lampe gleichzeitig mit der zum Entleuchten der Flamme nöthigen Luft auch die Salzlösung zugeführt, welche das monochromatische (oder ein anderes spectroskopisch zu beobachtendes) Licht erzeugt. Durch Regulirung des an der Gasleitung befindlichen Hahnes und durch passende Wahl des Druckes im Gebläse

1) Gouy, Ann. d. chim. et phys. (5) 18. p. 28. 1879.

hat man es in der Hand, dasjenige Verhältniss von Luft und Gas herzustellen, welches zum vollständigen Entleuchten nöthig ist. Der Hahn an der Lampe muss dabei stets ganz geöffnet sein. Den Zerstäuber selbst habe ich mir nach der von Ebert<sup>1)</sup> gegebenen Anweisung aus Glas hergestellt, jedoch habe ich ihn ein für alle Mal fest zusammengekittet. Er ist, wie aus der Figur ersichtlich, bequem auf einer Woulff'schen Flasche anzubringen. Der Glasylinder  $g$  dient zur Ablagerung der groben Flüssigkeitstheilchen. Um die Saughöhe nicht zu gross werden zu lassen, bringt man durch Neigen der Flasche anfangs etwas Flüssigkeit nach  $g$  hinein. Dann kann man mit dieser Flüssigkeitsmenge Monate lang arbeiten, da der Verbrauch sehr gering ist. Der eigentliche Zerstäuber  $z$  ist in  $g$ , ebenso wie die Glasröhren  $r_1$  und  $r_2$  in der Woulff'schen Flasche durch Kautschukstopfen befestigt. Wählt man zur Füllung der Flasche ein Gemisch verschiedener Salzlösungen, so hat man eine Lichtquelle, die man ohne Aenderung ihrer Aufstellung abwechselnd zur Untersuchung von Absorptionsspectren und zur Aichung der Scala benutzen kann.

Berlin, Phys. Inst., 15. Januar 1892.

---

1) Ebert, Wied. Ann. **32**, p. 347. 1887.

### III. *Das Kirchhoff'sche Gesetz und die Strahlung der Gase: von E. Pringsheim.*

#### I. Die Strahlung des Natriums.

##### 1. Einleitung.

§ 1. Das Kirchhoff'sche Gesetz ist die theoretische Grundlage für die Spectralanalyse der Gestirne; aus ihm lässt sich die wichtige Folgerung herleiten, dass leuchtende Körper Licht von derjenigen Wellenlänge besonders stark absorbiren, für welche ihr Emissionsspectrum ein Maximum zeigt. Diese Eigenschaft ist für diejenigen Körper von besonderer Bedeutung, welche ein charakteristisches Emissionsspectrum besitzen, also für die *Gase*.

Das Kirchhoff'sche Gesetz gilt nicht für alle Arten des Leuchtens, sondern nur für diejenigen Vorgänge, bei denen die Lichtemission lediglich eine Function der Temperatur ist, bei denen also die gesammte in Form von Strahlung ausgesandte Energie unmittelbar aus der Wärmebewegung stammt, und ebenso die ganze durch Absorption dem strahlenden Körper zugeführte Energie unmittelbar in Wärme umgesetzt wird.

Bei den gewöhnlichen experimentellen Methoden zur Erzeugung der Gasspectra sind wir von vornherein keineswegs sicher, dass diese Bedingung erfüllt ist. Wenn wir Gase oder Metaldämpfe in Geissler'schen Röhren, im galvanischen Lichtbogen, oder durch den zwischen Metallelektroden überspringenden Funken zum Glühen bringen, so werden sie Träger der electricen Entladung, und diese ist höchst wahrscheinlich, ganz oder theilweise, die directe Ursache des Leuchtens. Ausserdem treten, wenigstens bei den beiden letztgenannten Vorgängen Verbrennungen, also chemische Processe auf, welche ebenfalls die zur Strahlung nöthige Energie herzugeben im Stande sind. Auch bei Flammen sind chemische Processe die Ursache des Leuchtens, und wenigstens bei allen denjenigen „nicht leuchtenden“, d. h. schwach leuchtenden,



Flammen, deren Verbrennungsproducte lediglich in Kohlensäure und Wasserdampf bestehen, scheint die Strahlung nur von dem chemischen Vorgang abzuhängen, sodass bei allen diesen Flammen unabhängig von ihrer Temperatur, die Strahlung qualitativ <sup>1)</sup> und quantitativ <sup>2)</sup> die gleiche zu sein scheint, wenn die gleiche Menge Wasserdampf und Kohlensäure gebildet wird. Bringen wir in einer solchen Flamme, etwa der nichtleuchtenden Bunsenflamme, eine fremde Substanz, z. B. Natrium zum Glühen indem wir irgend ein Salz dieses Elements in sie einführen, so sind wir keineswegs sicher, dass das gelbe Licht, das die Flamme jetzt aussendet, lediglich dadurch entsteht, dass metallischer Natriumdampf durch die Wärme der Flamme bis zur Glühtemperatur erhitzt ist, sondern da sich das Natrium zweifellos in der Flamme oxydirt, so ist es von vornherein sehr wahrscheinlich, dass dieser Oxydationsprocess selbst eine Lichtemission hervorruft. Daher ist es sehr zweifelhaft, ob die in Flammen zum Glühen gebrachten Dämpfe der Bedingung des Kirchhoff'schen Gesetzes genügen. So glaubt E. Wiedemann <sup>3)</sup> aus der Art der Umkehrung der Natriumlinien schliessen zu müssen, dass das Natriumlicht der Bunsenflamme nicht allein durch die hohe Temperatur des Natriums, sondern auch durch andere Vorgänge („Chemi-Luminescenz“) erzeugt wird.

Wir sind also bei allen diesen Methoden, Gase zum Leuchten zu bringen, nicht sicher, dass die Temperaturerhöhung die einzige Ursache des Glühens ist; aber noch mehr, es ist nicht einmal bewiesen, dass Gase durch blosser Temperaturerhöhung überhaupt zum Leuchten gebracht werden können. W. Siemens <sup>4)</sup> sagt hierüber: „Versuche darüber, ob hoch erhitzte, reine Gase wirklich Licht ausstrahlen, sind meines Wissens bisher nicht mitgetheilt. Betrachtungen über die Lichtemission der Sonne . . . und eigene Beobachtungen liessen es mir unwahrscheinlich erscheinen, dass erhitzte Gase selbst leuchten . . .“ Weiter zeigt Siemens dann, dass

1) W. H. Julius, Arch. Néed. des sciences exactes **22**. p. 310. 1898.

2) R. v. Helmholtz, Die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase. Berlin (L. Simion) p. 69. 1890.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37**. p. 215. 1888.

4) W. Siemens, Wied. Ann. **18**. p. 311. 1883.

Sauerstoff, Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf bei einer Temperatur von mehr als  $1500^{\circ}$  C. keine Lichtstrahlen ausstrahlen.<sup>1)</sup>

§ 2. Demnach ergeben sich zwei wichtige Fragen über das Leuchten der Gase:

1. Haben Gase die Fähigkeit durch blosse Temperaturerhöhung leuchtend zu werden?

2. Können wir gasförmige Lichtquellen herstellen, welche den Bedingungen des Kirchhoff'schen Gesetzes genügen?

Es ist klar, dass durch Verneinung der ersten Frage die zweite sich von selbst erledigen würde, und dass mithin durch Bejahung der zweiten Frage die erste ebenfalls in bejahendem Sinne entschieden wäre.

## 2. Natrium im Ofen.

§ 3. Um eine Antwort auf diese Fragen zu erlangen, schien es mir am zweckmässigsten, zunächst solche Gase der Untersuchung zu unterwerfen, welche besonders bequem und bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen zum intensiven Leuchten zu bringen sind und ein möglichst charakteristisches Spectrum besitzen. Ich begann meine Versuche daher mit *Natrium*.

Zunächst suchte ich Natrium unter Ausschluss der Verbrennung und anderer chemischer Veränderungen durch blosses Erhitzen zum Glühen zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde ein Ofen construiert, dessen zweckmässige Einrichtung ich der gütigen Unterstützung des Directors der Königlichen Porzellanmanufaktur, Hrn. Dr. Heinecke verdanke.

Der zu erhitzende Körper befindet sich in einem Rohr von unglasirtem Porzellan, dessen Länge 60 cm, dessen lichte Weite 3,6 cm beträgt. Das Rohr ragt an beiden Enden etwa 11 cm aus dem Ofen heraus und wird in einer Länge von 22 cm von den Flammen umspült. Die Heizvorrichtung ist aus der Fig. 1 p. 431, welche einen Querschnitt des Ofens darstellt, ersichtlich, alle schraffirten Theile sind aus Chamotte hergestellt. Auf jeder Seite befinden sich vier grosse Bunsenbrenner  $a, a_1$  von 2 cm Durchmesser, deren Flammen in dem Luft-

<sup>1)</sup> Vgl. auch W. Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 587. 1879 und 10. p. 73. 1883.

canal  $b$ ,  $b_1$  emporsteigen und durch den Schlitz  $S$  von oben in den Raum  $c$ ,  $c_1$  gelangen, wo sie das Porzellanrohr  $P$  umspülen. Die Verbrennungsgase ziehen durch den etwa 80 cm langen eisernen Schornstein  $d$  nach unten ab und gelangen durch das mit einer Klappe  $K$  versehene Rohr  $e$  in den Kamin des Hauses. Der Schornstein  $d$  ist von einem eisernen Mantel umgeben, welcher unten mit Luftlöchern versehen ist. Durch diese tritt die Luft in den Hohlraum  $f$ ,  $f_1$ , wird dort durch die Hitze der durch  $d$  abgeführten Verbrennungsgase vorgewärmt und durch Canäle  $g$ ,  $g_1$  an die Oeffnungen der Bunsenbrenner geführt. Der Ofen ist durch einen abnehmbaren Deckel  $D$  geschlossen, welcher in seiner Mitte eine durch einen Chamottestöpsel  $C$  verschliessbare Oeffnung besitzt.

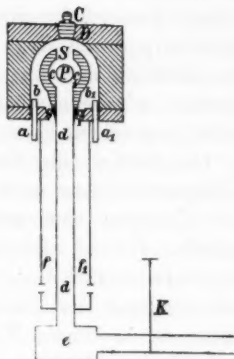


Fig. 1.

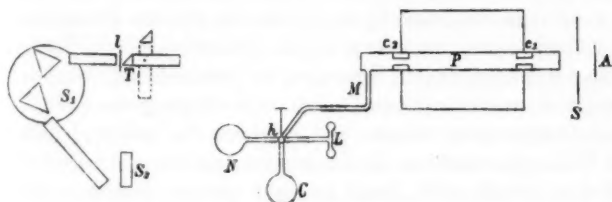


Fig. 2.

Durch diese kann man während des Brennens in den Flammenraum hineinsehen, die Verbrennung controlliren und danach die Luftzufuhr durch Drehen der Klappe  $K$  regeln. Das Porzellanrohr ist auf der einen Seite durch eine aufgekittete Messinghülse verlängert, in welche ein Messingrohr  $M$  (Fig. 2) seitlich einmündet, und an beiden Enden durch nahezu planparallele Glasplatten geschlossen, die durch eine Messingverschraubung mit Hülfe von Luftpumpenfett luftdicht angepresst werden können. Die Enden des Rohrs werden durch eine

Wasserspülung abgekühlt, sodass der Kitt und das Fett auch bei noch so langer Brenndauer stets fest und dicht bleiben. Das Rohr *M* ist durch Glasröhren und kurze, sorgfältig gedichtete Kautschukverbindungen mit einem Vierweghahn *h* verbunden, durch den man das Porzellanrohr abwechselnd nach Belieben mit einer Luftpumpe *L*, einem Kohlensäureapparat *C* oder einem mit Stickstoff gefüllten Gasometer *N* in Verbindung setzen kann.

Der Betrieb des Ofens ist ein sehr einfacher. Die zu erhitzende Substanz wird in kleinen Porzellanschiffchen in das Rohr *P* eingeschoben und die Glasfenster werden fest aufgeschraubt. Darauf wird das Innere des Porzellanrohrs mit der Luftpumpe zunächst möglichst weit ausgepumpt und dann durch Umlegen des Hahnes *h* mit einem der neutralen Gase gefüllt; durch öfteres Wiederholen dieser Operation wird die atmosphärische Luft so weit als möglich beseitigt. Darauf zündet man bei abgenommenen Deckel *D* die Bunsenbrenner an und lässt die Verbrennungsgase zunächst mit Luft gemischt durch den Ofen in den Schornstein gehen. Wenn das Porzellanrohr genügend angewärmt ist, setzt man den Deckel *D* auf den Ofen und überlässt diesen sich selbst. Es dauert dann je nach dem Gasdruck  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde, ehe das Porzellanrohr zu glühen beginnt, und etwa  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden, bis die Maximaltemperatur erreicht ist. Diese ging bei dem nicht sehr reichlichen Gasdruck, welcher mir gewöhnlich zur Verfügung stand, erheblich über Goldschmelze hinaus und erreichte bei hohem Gasdruck die Feldspathschmelze. Ein langsames Anwärmen des Porzellanrohrs ist erforderlich, damit es nicht springt; jedoch ist dieses Missgeschick auch bei grosser Vorsicht nicht immer zu vermeiden.

§ 4. Das Innere des glühenden Porzellanrohrs wurde spektroskopisch untersucht und zwar konnte sowohl das Absorptions- als das Emissionsspectrum beobachtet werden. Als Lichtquelle für die Absorptionsbeobachtungen diente eine Argandlampe *A* (Fig. 2), welche hinter einem Schirm *S* so aufgestellt war, dass ihr Licht durch die beiden Glasfenster des Porzellanrohrs hindurchging. Eine durch eine Klappe verschliessbare Oeffnung des Schirmes *S* erlaubt das Licht der Lampe nach Belieben abzuschneiden, wenn man das Emissions-

spectrum untersuchen will. Um die von der glühenden Ofenwand ausgehenden Strahlen abzublenden und gleichzeitig die Hitze im Ofen zusammenzuhalten, werden in das Innere des Porzellanrohrs zwei central durchbohrte Chamottecylinder  $c_1$  und  $c_2$  eingesetzt, jedoch soweit an das Ende des Porzellanrohrs, dass sie nicht ins Glühen gerathen; die Weite der Durchbohrung beträgt 1 cm. Um nach Belieben in schneller Aufeinanderfolge mit grosser oder geringer Dispersion arbeiten zu können, stellte ich ein totalreflectirendes Prisma  $T$  auf einem Arm drehbar vor dem Collimatorrohr eines grossen Spectralapparates  $S$  mit zwei Rutherford'schen Prismen auf. Wenn das Prisma  $T$  bei Seite geschoben ist (diese Stellung ist in Fig. 2 punktirt) kann das die Axe des Rohrs  $P$  durchsetzende Licht ungehindert in den grossen Spectralapparat eindringen und wird dort in ein Spectrum von so grosser Dispersion zerlegt, dass die beiden Natriumlinien deutlich getrennt erscheinen; wird dagegen das Prisma  $T$  vor den Collimator gebracht, welche Stellung durch einen Anschlag fixirt ist, so wird das Licht seitwärts abgelenkt und durch ein Prisma mit gerader Durchsicht  $S_2$  bei verhältnissmässig kleiner Dispersion, dafür aber erheblich grösserer Intensität beobachtet. Dieses Spectrum zeigt die beiden Natriumlinien nicht getrennt. Das Ocular des Spectralapparates  $S_1$  befindet sich unmittelbar neben diesem Prisma  $S_2$ , sodass der Beobachter, ohne seine Stellung zu verändern, nach Belieben mit grosser oder kleiner Dispersion (durch Umlegen des Prismas  $T$ ), im Absorptions- oder Emissionsspectrum (durch Oeffnen oder Schliessen der Klappe des Schirmes  $S$ ) arbeiten kann. Zur Einstellung der Spectralapparate und um stets die Stelle der Natriumlinie im Spectrum zu finden, bediene ich mich der von mir beschriebenen Einrichtung<sup>1)</sup>, welche dem Beobachter erlaubt, von seinem Platze aus nach Belieben in der über 3 m entfernten Argandlampe abwechselnd weisses und Natriumlicht zu erzeugen.

Der Spalt des Spectralapparates  $S_1$  war herausgenommen und wurde durch einen bei den verschiedenen Versuchen an verschiedenen Stellen angebrachten Spalt ersetzt, von welchem durch eine Convexlinse  $l$  ein reelles Bild in der Focalebene des Collimatorobjectivs entworfen wurde.

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. 45. p. 426. 1892.

Die Beobachtung durch das Prisma  $S_2$  geschieht mit blossen Auge, indem man direct auf den Spalt accommodirt. Die Entfernung beider Apparate von dem Ofen ist so gross, dass keine von den Seitenwänden des Ofens ausgehende Strahlen in sie eindringen können. Das Porzellanrohr ist bei nicht zu starker Gluth ebenso luftdicht wie in der Kälte, man kann es mit der benutzten zweistiefligen Luftpumpe mit Leichtigkeit bis auf etwa 1 cm Quecksilberdruck auspumpen, und die Luft dringt dann so langsam ein, zweifellos zwischen den Glasplatten und den Enden des Rohrs, dass der Druck in einer Stunde etwa um 0,5 cm steigt. Erst bei heller Rothgluth zeigt sich das unglasirte Porzellan unter Druck merklich undicht für Luft.

§ 5. Die ersten Versuche wurden mit kohlenisaurem Natron angestellt, sie ergaben ein negatives Resultat; *auch bei den höchsten erreichbaren Temperaturen war weder im Emissions- noch im Absorptionsspectrum eine Spur der Natriumlinien zu entdecken*, gleichgültig ob die Beobachtung in Luft, N oder  $\text{CO}_2$  angestellt wurde. Das selbe Ergebniss hatten Versuche mit Chlornatrium. Erst bei Anwendung von metallischem Natrium trat das gesuchte Spectrum auf. Die Versuchsanordnung war folgende. Zwischen der Lampe  $A$  und dem Rohr  $P$  war ein linearer Spalt von ungefähr 1 mm Breite angebracht, sodass das Natriumlicht der Argandlampe in den Spectroskopen ein, resp. zwei Natriumlinien lieferte, und das weisse Licht der selben Lampe ein ziemlich reines Spectrum bildete. Als Spalt für das Emissionsspectrum des glühenden Natriumdampfes diente dagegen die Durchbohrung des Chamottecylinders  $c_2$ , sodass dieses Spectrum ein, bez. zwei gelbe Kreise an Stelle der  $D$ -Linien zeigte. Das metallische, sorgfältig von Oxyd befreite Natrium wurde in kleinen Quantitäten von einigen Zehntelgramm in einem Porzellanschiffchen in den Ofen eingeführt, und dieser dann mit von O möglichst befreitem N gefüllt. Bei beginnender Rothgluth verdampft das Natrium und bildet einen farbigen Dampf, dessen Absorptionsspectrum eine Reihe von Banden zeigt. Auf diese Erscheinung soll später näher eingegangen werden. Mit steigender Temperatur wird der Dampf schnell heller und bald vollständig durchsichtig. Jetzt zeigt er eine deutliche Emissionslinie bei  $D$  und ebenso

im Absorptionsspectrum an der gleichen Stelle zwei starke schwarze balkenartige Linien, deren Breite von der Dichtigkeit des Dampfes abhängt und häufig so gross ist, dass der Zwischenraum zwischen beiden Linien in dem grossen Apparat vollständig verschwindet. Ausserdem ist stets noch ein schwaches, continuirliches Emissionsspectrum vorhanden, welches nicht durch blosse Reflexion der von dem glühenden Ofenrande ausgehenden Strahlen an der hinteren Glasplatte, sondern durch die glühende Gasmasse selbst oder in ihr suspendirte Theilchen erzeugt wird, wovon man sich durch Entfernen des Glasfensters leicht überzeugen kann. Die gleichen Erscheinungen zeigen sich, wenn man das Natrium nicht in N, sondern in atmosphärischer Luft verdampft. Nur tritt hier auch schon während des Verdampfens an der glühenden Natriumoberfläche gelbes Natriumlicht auf. Dies erklärt sich daraus, dass beim Verdampfen das im Ofen befindliche O dazu verwendet wird Natrium zu oxydiren, sodass dann kein O mehr im Ofen sich befindet. Oeffnet man die Fenster des Ofens, so hört nach kurzer Zeit die Lichterscheinung ganz auf, da alles Natrium oxydirt ist. Ist der Ofen mit N gefüllt, so destillirt das Natrium allmählich an die Enden des Rohrs hinüber, aber dies geht so langsam vor sich, dass man bei fortgesetztem Brennen des Ofens die Spectralerscheinung stundenlang ohne merkliche Veränderung der Intensität beobachten kann. Auf die Einzelheiten dieser Erscheinungen soll noch später eingegangen werden.

Sehr ähnliche Versuche sind schon früher von Lockyer<sup>1)</sup> und von Liveing und Dewar<sup>2)</sup> angestellt worden. Diese Untersuchungen bezogen sich lediglich auf die Absorptionsspectra und nur gelegentlich wird erwähnt, dass auch Emissionsspectra von Na und Th wahrgenommen wurden. Da die hier behandelte Frage zu jener Zeit keineswegs acut war, vielmehr niemand daran zweifelte, dass alles Leuchten der Gase wesentlich eine Function der Temperatur sei, so erregten diese Beobachtungen der Emissionsspectra kaum die Aufmerksamkeit der Experimentatoren, und diese

1) Lockyer, Proc. Roy. Soc. 22. p. 371. 1874; Compt. rend. 78. p. 1790. 1874.

2) Liveing u. Dewar, Proc. Roy. Soc. 27. p. 132. 1878.



gaben sich keine Mühe, bei ihren Versuchen alle chemischen Vorgänge auszuschliessen.

§ 6. Es könnte scheinen, dass durch die beschriebenen Versuche die oben aufgestellten Fragen beantwortet seien, dass wir hier alle chemischen Umsetzungen ausgeschlossen und daher das Leuchten des Natriumdampfes als reine Function der Temperatur anzusehen hätten. Das ist jedoch keineswegs der Fall. Wenn man sich klar macht, eine wie ausserordentlich feine Reaction die Spectralbeobachtung ist, wie gering die Mengen der Substanz sind, welche man durch sie nachzuweisen im Stande ist, so sieht man leicht ein, dass, wenn das Leuchten eine Folge der Oxydation ist, eine ganz verschwindend kleine Menge O schon genügt, um die Spectralerscheinung hervorzurufen. Daraus folgt, dass es ein ganz vergebliches Bemühen ist, N oder irgend ein anderes Gas so vollständig von O reinigen zu wollen, dass der zurückbleibende Rest von O nicht genügt, um die Oxydation der zur Spectralreaction erforderlichen äusserst geringen Menge Natrium zu veranlassen. Hierzu kommt noch eins. Das Porzellanrohr selbst enthält O in Form von Silicaten, und es ist an sich sehr wahrscheinlich, dass das Natrium in der Glühhitze diese Substanzen reducirt. In der That wird die Oberfläche des Porzellanrohrs von dem glühenden Natrium angegriffen, und es bildet sich ein brauner glasiger Ueberzug, welcher neben metallischem Si, wie wir später sehen werden, Natriumsilicat enthält. Mithin kann das Natrium aus dem Porzellan selbst so viel O entnehmen, als es für die Oxydation und das dadurch hervorgebrachte Leuchten etwa brauchen würde. Ein Rohr aus Metall<sup>1)</sup>, statt aus Porzellan, würde wohl kaum die nöthige Undurchlässigkeit für Gase in der Glühhitze besitzen und überdies würden solche Versuche auch nichts beweisen, da die vollständige Freiheit von O weder zu erreichen, noch durch irgend ein chemisches Mittel so nachweisbar ist, dass man das Leuchten nicht doch noch auf eine Oxydation schieben könnte. So sehr ist eben die Spectralanalyse allen anderen chemischen Methoden an Empfindlichkeit überlegen.

1) Vgl. auch p. 456 und 457.

ein  
vor  
Le  
erh  
wel  
die  
erz  
wen  
Spe  
beg  
Ten  
Gre  
Ver  
flam  
da  
zu  
Mitt  
Ten  
eine  
dies  
eber  
Mise  
von  
besi  
  
etwa  
balg  
wur  
Der  
sche  
keit  
bare  
er s  
Rohr

## 3. Kalte Flammen.

§ 7. Wir müssen daher versuchen, auf einem anderen Wege eine Antwort auf unsere Frage zu finden. Setzen wir einmal voraus, dass sowohl in unserem Ofen als in Flammen das Leuchten des Na-Dampfes lediglich durch die Temperaturerhöhung bedingt sei, so muss die Minimaltemperatur, bei welcher das Leuchten im Ofen beginnt, die gleiche sein wie die niedrigste Flammentemperatur, bei der noch Na-Licht zu erzeugen ist. Wir werden also diese Annahme prüfen können, wenn wir die Temperaturen vergleichen, bei denen das Na-Spectrum in Flammen und in unserem Ofen sichtbar zu werden beginnt. Dazu ist es nöthig eine Flamme herzustellen, deren Temperatur wir beliebig herabdrücken können, bis unter die Grenze, welche zur Erzeugung des Na-Lichtes erforderlich ist. Versuche, eine solche Flamme durch Abkühlung einer Bunsenflamme mit Luft,  $\text{CO}_2$  oder N zu erhalten, sind gescheitert, da auf diese Weise genügend tiefe Flammentemperaturen nicht zu erreichen waren. Ich musste mich daher nach anderen Mitteln umsehen. Für eine Flamme von möglichst geringer Temperatur ist die Hauptbedingung die, dass der Brennstoff eine möglichst geringe Entzündungstemperatur besitzt, da diese die Minimaltemperatur darstellt, bei welcher die Flamme eben noch brennen kann. Ich entschied mich daher für eine Mischung von Schwefelkohlenstoff und Luft, da ein Gemisch von  $\text{CS}_2$  und Luft eine Entzündungstemperatur von nur  $149^\circ$  besitzen soll.<sup>1)</sup>

Aus einem grossen Glockengasometer  $G$  (Fig. 3 p. 438), das etwa 0,1 cbm Luft fasste und dessen Füllung durch einen Blasebalg  $B$  geschah, strömte die Luft durch das Rohr  $r_1$  aus und wurde dann mit Hülfe des T-Rohres  $T_1$  in zwei Theile getheilt. Der eine Theil strömte durch  $r_2$  in die mit  $\text{CS}_2$  gefüllte Woulff'sche Flasche  $W$ , strich dort über die Oberfläche der Flüssigkeit hinweg und ging dann durch einen mikrometrisch verstellbaren Hahn  $h_1$  in einen Gasvertheilungshahn  $V$ . Hier mischte er sich mit dem zweiten Theile, welcher von  $T_1$  durch das Rohr  $r_3$  und den Hahn  $h_2$  direct nach  $V$  geleitet wurde. So-

1) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. Chemie. 7. Aufl. p. 120. 1882.

dann ging die Luft durch den Druckregulator  $R$ , von dort durch einen Kautschukschlauch in ein Glasrohr  $B$  von 1 cm Durchmesser, welches als Brenner diente. In der Woulff'schen Flasche  $W$  sättigte sich die Luft mit  $\text{CS}_2$ -Dämpfen und durch Einstellen des Hahnes  $h_2$  und der Mikrometerschraube von  $h_1$  konnte man das Mischungsverhältniss zwischen  $\text{CS}_2$  und Luft beliebig variiren. Der Druckregulator  $R$  bestand aus zwei durch einen Kautschukschlauch communicirenden Glasröhren  $a$  und  $b$  von 5 cm Durchmesser;  $b$  war oben offen,  $a$  mit Hülfe eines luftdicht eingesetzten Korkes  $k_1$ , durch den das Glasrohr  $r_4$  hindurchgesteckt war, in den Weg der mit  $\text{CS}_2$ -Dampf beladenen Luft eingeschaltet. Die beiden Glasröhren  $a$  und  $b$

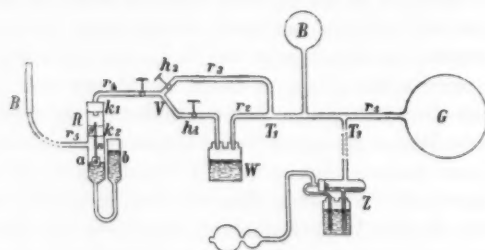


Fig. 3.

waren in ihrem unteren Theil mit Wasser gefüllt, in  $a$  befand sich ein Schwimmer  $s$ , der an einer langen, feinen Stahlnadel  $n$  hing. Diese Nadel ging durch ein enges Glasrohr  $g$  hindurch, welches durch einen im Rohr  $a$  luftdicht eingesetzten Kork  $k_2$  gehalten wurde und trug an ihrem oberen Ende einen kleinen, sehr stark conisch zugehenden Knopf aus Siegellack, welcher je nach der Höhenstellung der Nadel die Oeffnung des Glasrohrs  $g$  mehr oder weniger weit frei liess und bei der tiefsten Stellung der Nadel vollständig verschloss. Die Luft strömte aus  $r_4$  durch das Glasrohr  $g$  hindurch und durch das seitliche Ansatzrohr  $r_5$  nach dem Brenner  $B$ . Sobald der Luftdruck in  $a$  unterhalb des Korkes  $k_2$  steigt, sinkt das Wasserniveau und mit ihm der Schwimmer  $s$ ; der Siegellackknopf der Stahlnadel verkleinert die freie Oeffnung des Glasrohrs  $g$  und damit den Luftdruck in  $a$ ; lässt der Druck in  $a$  nach, so hebt sich die Nadel und vermehrt den durch  $g$  hindurchgehenden Luft-

strom. Durch passende Stellung des Rohrs *b* und geeignete Wahl der Wassermenge kann man bei jedem gewünschten Druck die Nadel *n* so einstellen, dass eine minimale Veränderung ihrer Stellung schon eine starke Veränderung des Luftstromes herbeiführt. Dann regulirt der Apparat sehr empfindlich. Jedoch ist es nöthig, die Schwingungen des Wassers zu dämpfen, weil sonst ein abwechselndes, tactmässiges Oeffnen und Schliessen des Glasrohrs *g* eintritt, und der Apparat nicht als Regulator, sondern als Motor arbeitet. Diese Dämpfung erreicht man durch eine dünne Oelschicht, welche man auf die Wasseroberflächen bringt.

Da die Flamme bei niedriger Temperatur sehr leicht ausging, wurde sie nicht direct an dem Glasrohr entzündet, sondern in einer geringen Höhe (etwa 3 mm) darüber an einem Ringe von feinem Platindraht, welcher durch einen electrischen Strom dauernd in dunkler Rothgluth erhalten wurde. An diesem Draht entzündet sich das  $\text{CS}_2$ -Luftgemisch fortdauernd und bildet über ihm eine scharfbegrenzte Flamme. Die Temperatur dieser Flamme kann sehr tief herabgedrückt werden, ihr Licht ist wenig intensiv, aber ausgeprägt blau und im verdunkelten Zimmer sehr deutlich zu erkennen. Die Temperatur und die erzeugte Wärmemenge ist so gering, dass man den Finger dauernd in die Flamme hineinhalten kann, ohne mehr als eine mässige Wärmeempfindung zu spüren. Durch das T-Rohr  $T_2$  kann man mit Hülfe eines Zerstäubers *Z* eine Chlornatriumlösung der Luft beimischen und so in der Flamme bei genügend hoher Temperatur Na-Licht erzeugen.

#### 4. Temperaturmessungen.

§ 8. Zur Temperaturmessung in den Flammen und dem Ofen dienten Thermonadeln. Zwei feine Drähte, Palladium und Platin, von 0,15 mm Durchmesser wurden mit Gold möglichst fein zusammengelöthet, sodass die Löthstelle ein ausserordentlich kleines Volumen besass. Diese Nadeln konnte man in die Flammen einführen und so die Temperatur an einer eng begrenzten Stelle messen. Für die Bestimmung der Ofentemperatur dienten Nadeln, die aus Drähten der selben Substanzen von 0,3 mm Durchmesser hergestellt waren. Die Messung des Thermostromes geschah mit einem Wiedemann's-

schen Galvanometer, bei dem ein kleiner Stabmagnet und ein ringförmiger Magnet zu einem astatischen System vereinigt waren. Um den Einfluss der Widerstandsänderung mit der Temperatur zu beseitigen, wurden grosse Widerstände in den Stromkreis eingeschaltet. Die Nadeln wurden in einem Paraffinbad geaicht, dessen Temperatur mit Quecksilberthermometern gemessen wurde; die Zahlenangaben unter  $300^{\circ}$  sind demnach bis auf etwa  $1^{\circ}$  richtig, die Angaben über  $300^{\circ}$  dagegen sind durch Extrapolation nach der linearen Formel gewonnen und haben daher nur die Bedeutung einer willkürlichen Scala. Dabei sind jedoch die mit verschiedenen Nadeln gefundenen Zahlen vollständig mit einander vergleichbar, da man annehmen darf, dass bei den verschiedenen, aus dem gleichen Material hergestellten Nadeln die Abweichung von dem linearen Gesetze die gleiche ist.

Zunächst wurde die  $\text{CS}_2$ -Flamme so regulirt, dass sie gerade noch regelmässig brannte; sie hatte dann eine sehr lange, spitze Gestalt und die häufig wiederholte Messung mit der Thermo-nadel an der heissesten Stelle unterhalb der Spitze ergab Temperaturen, welche zwischen  $114$  und  $146^{\circ}\text{C}$ . lagen. Wir können daher mit Sicherheit sagen, dass diese Flamme bei Temperaturen unter  $150^{\circ}$  noch brennt, also noch unterhalb der Entzündungstemperatur des brennbaren Gemisches, durch welches sie entsteht. Das dabei ausgesandte Licht hat eine ziemlich beträchtliche photographische Wirkung; das beigegebene Bild (Fig. 4) stellt ein Positiv dar, dessen Negativ Hr. W. Michelson in halber natürlicher Grösse anzufertigen die Güte hatte. Die Flamme zeigt ein continuirliches Spectrum, das im rothen Theil weit schwächer ist als im blauen und violetten; ein ebensolches Spectrum erhält man<sup>1)</sup>, wenn man Schwefel in Luft anzündet und wenn man Schwefelwasserstoff verbrennt. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass wir es hier mit Gasen zu thun haben, die lediglich infolge chemischer Processe, nicht in-



Fig. 4.

1) Kayser, Spectralanalyse. p. 322. 1883.

folge ihrer hohen Temperatur leuchten. Der continuirliche Eindruck des Spectrums ist vielleicht durch die Uebereinanderlagerung mehrerer Bandenspectra verursacht.

Bei diesen tiefsten Temperaturen ist es nicht möglich, eingespritztes Na zum Glühen zu bringen; dazu muss die Temperatur der Flamme bedeutend höher sein. Bringt man zunächst eine grössere Menge des Salzstaubes durch Einspritzen in die zur Flammenspeisung benutzte Luft und steigert allmählich durch Aufdrehen des Mikrometerhahnes  $h_1$  die Zufuhr von  $\text{CS}_2$  und damit die Temperatur der Flamme, so kommt man zu einem Punkt, wo ein schwaches gelbes Na-Licht unter der Spitze der Flamme auftritt. Man beobachtet diese Erscheinung am besten, wenn man die Flamme durch ein Prisma mit gerader Durchsicht betrachtet, da man dann durch das Eigenlicht der  $\text{CS}_2$ -Flamme weniger geblendet wird. Eine minimale Vermehrung der  $\text{CS}_2$ -Zufuhr verändert das Aussehen der Flamme sehr wesentlich, eine minimale Verringerung lässt das gelbe Licht vollkommen verschwinden, sodass es keine grossen Schwierigkeiten macht, die Flamme dauernd in unmittelbarer Nähe der Minimaltemperatur zu erhalten, bei der noch das Leuchten des Na eintritt. War dieser Zustand erreicht, so wurde die Thermonadel in die Mitte des gelbleuchtenden Theiles der Flamme gebracht und die Ablesung am Galvanometer vorgenommen. Wenn nach ihrer Vollendung das Aussehen der Flamme noch unverändert war und eine minimale Drehung des Mikrometerhahns  $h_1$  genügte, um das gelbe Licht zum Verlöschen zu bringen, so konnte man mit Sicherheit annehmen, dass man die gewünschte Temperatur annähernd richtig bestimmt hatte. Es fanden sich nach der willkürlichen Scala unserer Thermonadeln gemessenen Temperaturen, die zwischen 1322 und 1357 lagen.

§ 9. Zur Messung der Temperatur im Ofen wurden die Drähte der dazu benutzten Thermonadeln mit Asbestfäden umwickelt und durch das Messingrohr in die Mitte des Ofens eingeführt. Mittelst eines T-förmigen Glasrohres, in dessen einen Schenkel die Drähte luftdicht eingekittet waren, während die beiden anderen Schenkel zu dem Messingrohr resp. zu der Luftpumpe führten, wurden die Drähte der Thermonadel zu einem Quecksilbercontacte hingeleitet, welcher die Verbindung

mit dem Galvanometer vermittelte. Die Beobachtungen wurden mit Hülfe des Prismas  $S_2$  ohne Spalt ausgeführt, da diese Anordnung die grösste Empfindlichkeit ergab. Dabei wurde immer abwechselnd bei steigender Temperatur der Moment des Erscheinens und bei abnehmender der des Verschwindens der Emission des Na-Lichts beobachtet; beide Zahlen stimmen ausnahmslos sehr gut überein. Alle auf diese Weise gefundenen Zahlen für die Minimaltemperatur, bei welcher das Licht des Natriums im Ofen zu beobachten war, ergaben Werthe zwischen 1050 und 1080.

Demnach würde es scheinen, als ob die Leuchttemperatur des Na im Ofen erheblich unterhalb der in den Flammen gefundenen läge. Jedoch muss man gegen die Vergleichbarkeit beider Zahlen ernste Bedenken haben. Was wir hier beobachtet haben, ist nicht die Temperatur, bei welcher das Na bei der benutzten Versuchsanordnung anfängt, sein charakteristisches Licht auszusenden, sondern es ist die Temperatur, bei welcher unser Auge beginnt dieses Licht wahrzunehmen. Und wie gross die Intensität des Lichtes sein muss, damit wir es wahrzunehmen im Stande sind, das hängt von den mannigfachsten Umständen ab. Zunächst ist es von der grössten Wichtigkeit, in welchem Zustande sich unser Auge befindet, und bis zu welchem Grade alles fremde Licht abgehalten ist. Und in der That konnte die gute Uebereinstimmung der Versuche untereinander nur dadurch erreicht werden, dass man alles fremde Licht so vollständig wie irgend möglich auszuschliessen suchte und dass man stets mit vollkommen ausgeruhtem Auge an die Beobachtungen ging. Da nun das Nebenlicht bei den Flammen ein nicht unerheblich helleres war, als bei dem Ofen, so würde sich schon daraus die gefundene Temperaturdifferenz wenigstens zum grossen Theil erklären lassen. Ferner ist für die Intensität der Lichtemission die Dicke der strahlenden Schicht und die Dichtigkeit des Natriums von der grössten Bedeutung und bei gleicher Intensität schwach leuchtender Flächen hängt die Wahrnehmbarkeit sehr wesentlich von ihrer Ausdehnung ab. Aus allen diesen Gründen ist daher eine genaue Vergleichung der bei dem Ofen und bei den Flammen gefundenen Zahlen nicht zulässig. Wir dürfen daher aus diesen Versuchen weder den



Schluss ziehen, dass die Temperatur, bei welcher die Lichtemission der Na beginnt, für die Flammen und den Ofen die gleiche ist, noch den, dass beide Temperaturen wesentlich verschieden sind.

Dagegen ist durch diese Versuche festgestellt, dass Natriumsalze in Flammen das für das Na charakteristische Licht bei Temperaturen aussenden, bei welchen sie durch blosses Erhitzen in neutralen Gasen keine Spur von Lichtemission zeigen, dass dagegen metallisches Na im Ofen in neutralen Gasen erhitzt das gleiche Emissionsspectrum hat wie die Natronsalze in den Flammen.

Daraus folgt, dass das Leuchten des Na in den Flammen nicht in der Weise zu Stande kommt, wie man es sich allgemein vorgestellt hat<sup>1)</sup>, dass nämlich die Salze verdampfen und infolge der hohen Temperatur dissociirt werden. Denn wenn das der Fall wäre, müsste das gleiche auch bei der Erwärmung im Ofen stattfinden und die Natronsalze müssten hier dasselbe Spectrum zeigen wie in der Flamme von gleicher Temperatur. Wir müssen daher schliessen, dass das Leuchten der Natronsalze in den Flammen eine Folge von chemischen Einwirkungen ist, welche beim blossen Erhitzen der selben Salze im Ofen nicht eintritt.

#### 5. Reduction der Salze im Ofen.

§ 10. Welcher Art können diese chemischen Einwirkungen in den Flammen sein? Directe Oxydationsvorgänge sind ausgeschlossen, da die Salze im Ofen in einer Atmosphäre von Luft nicht leuchten, es müssen also Reduktionsvorgänge sein, die das Licht verursachen. Und in der That sind wir im Stande durch diese selben Reduktionsvorgänge auch in unserem Ofen die Salze zum Glühen zu bringen. Dies können wir entweder mit dem selben Reduktionsmittel thun, welches in den Bunsenflammen thätig ist, nämlich dem Leuchtgas oder auch, was wegen der grösseren chemischen

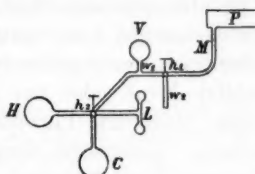


Fig. 5.

Uebersichtlichkeit angenehmer ist, mit Wasserstoff. Zu diesem Zwecke wurde folgende Anordnung getroffen. (Fig. 5.) Das An-

<sup>1)</sup> Vgl. Kayser, Spectralanalyse. p. 19. 1883; Mousson, Physik. 2. p. 558. 1881.

satzrohr  $M$  des Porzellanrohrs  $P$  war zunächst mit einem Zweiweghahn  $h_1$  verbunden, dessen einer Weg  $w_1$  zu dem Vierweghahn  $h_2$  führt. Dazwischen zweigte ein  $T$ -Rohr zu einem Vacuummeter  $V$  ab, welches den Druck im Rohre  $P$  abzulesen gestattete. Die drei anderen Wege des Hahnes  $h_2$  waren mit der Luftpumpe  $L$ , einem Kohlensäureapparat  $C$  und einem Wasserstoffapparat  $H$  verbunden. Zwischen  $h_2$  und  $C$  resp.  $H$  war je ein mit concentrirter Schwefelsäure gefüllter Trockenapparat angebracht. Der Weg  $w_2$  des Hahnes  $h_1$  wurde entweder mit der Leuchtgasleitung in Verbindung gesetzt, oder er diente zum Einlassen atmosphärischer Luft in das Porzellanrohr. Der Spalt befand sich zwischen dem Rohr  $P$  und den Spectralapparaten. Die ersten Beobachtungen wurden mit einem häufig vorher zu den Versuchen mit metallischem Na benutzten Porzellanrohr ausgeführt, dessen innere Oberfläche mit dem schon oben (p. 436) erwähnten glasigen Ueberzug bedeckt war. Wurde dieses Rohr leer in atmosphärischer Luft, Stickstoff oder Kohlensäure erhitzt, so zeigte sich keine Spur von Absorption oder Emission der  $D$ -linien, wenn man es jedoch im glühenden Zustande mit Hülfe der Luftpumpe auspumpte und dann Wasserstoff aus dem Apparat  $H$  zuliess, so trat die Emission und Absorption sofort sehr deutlich ein. Wenn man jetzt den Wasserstoff aus dem Rohr  $P$  wieder auspumpt, so nimmt die Erscheinung an Intensität und Breite der Linien sehr stark ab, bleibt aber selbst bei der stärksten erreichbaren Verdünnung noch sichtbar. Lässt man dann  $CO_2$  zuströmen, so bleibt die Absorption und Emission unverändert bestehen, hört dagegen sofort auf, wenn man an Stelle von  $CO_2$  atmosphärische Luft einströmen lässt. Ganz die gleichen Erscheinungen kann man beobachten, wenn man in ein neues oder noch wenig gebrauchtes Porzellanrohr, welches leer in  $H$  erhitzt keine oder nur sehr schwache Spuren der  $D$ -linien zeigt, unglasirte Porzellanschiffchen mit Natronsalzen hinein bringt. Untersucht wurden auf diese Weise folgende Salze: Natriumsilicat (gewöhnliches Natronwasserglas), Kieselsaures Natron  $Na_2SiO_3$ , Natronhydrat  $NaOH$ , Kohlensaures Natron  $Na_2CO_3$ , Doppelkohlensaures Natron  $NaHCO_3$ , Chlornatrium  $NaCl$  und Bromnatrium  $NaBr$ . Die verschiedenen Salze unterscheiden sich nur durch die Intensität der Erscheinungen, am stärksten wirkt  $NaOH$ , dann die kohlensauen Salze und  $NaCl$

ziemlich gleich stark, ebenso das gewöhnliche Wasserglas, erheblich schwächer dagegen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Nur bei NaBr konnte man auf diese Weise keine Emission oder Absorption erzielen, weil dieses Salz bei so geringen Temperaturen verdampft, dass es schon unterhalb der Rothgluth vollständig an die kalten Enden des Porzellanrohrs überdestillirt ist. Auf andere Weise gelang es jedoch bei NaBr die gleichen Erscheinungen zu beobachten. Bei NaCl wird der Versuch durch einen rothglühenden Dampf etwas beeinträchtigt, der das Rohr erfüllt, und dessen continuirliches Spectrum sich über das des Na lagert.

Durch diese Versuche ist nachgewiesen, dass das Leuchten der Natronsalze in den Flammen durch die Reduction dieser Salze hervorgerufen und dass in den Bunsenflammen diese Reduction durch das Leuchtgas selbst hervorgebracht wird.<sup>1)</sup>

§ 11. Die Lichtemission und Absorption der Natronsalze bei den hohen Temperaturen des Ofens tritt nicht nur auf, wenn wir sie durch H oder Leuchtgas reduciren, sondern ebenso, wenn wir andere Reductionsmittel anwenden. Diese Beobachtung wurde zuerst bei einer Versuchsanordnung gemacht, welche eine schnellere Untersuchung von verschiedenen Salzen gestatten sollte, als die bis jetzt angewandte Methode. Da es nicht gut angeht, die Porzellanschiffchen in dem Ofenrohr zu wechseln, während es sich in starker Gluth befindet, so war es bei den bisherigen Versuchen nicht möglich, während eines Brandes mehr als ein einziges Salz zu untersuchen; und da der Ofen sich nach Auslöschen der Flammen sehr langsam abkühlt, und das Anheizen dann wieder längere Zeit in Anspruch nimmt, da ferner des Gasdruckes wegen nur gegen Abend mit Erfolg gearbeitet werden konnte, so war es nur in seltenen Fällen möglich täglich mehr als einen Brand zu machen. Um nun

1) Bei den äussersten, erreichbaren Temperaturen, oberhalb der Goldschmelze, zeigt sich auch in Luft und  $\text{CO}_2$  ein sehr schwaches Natriumspectrum, wenn sich Natronsalze in grosser Menge im Ofen befinden. Dies rührt wahrscheinlich davon her, dass ein Theil des Salzes sich dissociirt und dass das so erzeugte metallische Na dann als Reductionsmittel wirkt. (Vgl. p. 452). In den Flammen kann dieser Process nicht in Betracht kommen, weil die Reduction durch das Leuchtgas und die damit verbundene Lichterscheinung unverhältnissmässig stärker ist. Uebrigens ist es sehr wahrscheinlich, dass auch bei der Dissociation das Leuchten als directe Folge des chemischen Processes eintritt.

während eines Brandes nach einander mehrere Salze anwenden zu können, wurde folgende Einrichtung getroffen. Zwischen den Hahn  $h_1$  und das Rohr  $M$  wurde ein T-Rohr eingesetzt (Fig. 6), dessen senkrecht nach oben gerichteter freier Schenkel in einen Glashahn  $h_3$  mit 5 mm weiter Durchbohrung mündete. Dieser Hahn war in Verbindung mit einem Luftpumpenschlauch  $s$ , an dessen anderem Ende abwechselnd nacheinander mit

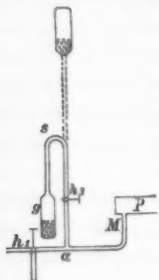


Fig. 6.

leichter Mühe kleine Glasgefäße  $g$  angeschlossen werden konnten, von denen jedes eines der zu untersuchenden Salze in möglichst gut getrocknetem und fein pulverisirtem Zustande enthielt. Durch ein passendes Stativ wurde für gewöhnlich das Gefäß  $g$  in der in der Figur gezeichneten Stellung festgehalten. In dieser Stellung wurde der Hahn  $h_3$  geöffnet und nun das Porzellanrohr  $P$  mit dem damit communicirenden Gefäße  $g$  luftleer gepumpt; darauf wurde der Hahn  $h_3$  geschlossen, das Gefäß  $g$  in die in der Figur punktirte Stellung über den Hahn gebracht und eine kleine Menge des Salzes in den Hahn geschüttet. Sodann wurde das Gefäß  $g$  wieder in seine ursprüngliche Lage zurückgebracht und der Hahn  $h_3$  geöffnet, so dass das Salz in das T-Rohr hineinfel und bei  $a$  liegen blieb. Jetzt wurde der Hahn  $h_3$  wieder geschlossen und man liess durch passende Stellung der Hähne  $h_1$  und  $h_2$  eines der zur Verfügung stehenden Gase einströmen. Das Gas nimmt das in  $a$  liegende Salzpulver mit und spritzt es in das Porzellanrohr  $P$ . Da zu diesem Zwecke ein starker Gasstrom nöthig ist, so muss man zu diesen Versuchen die Trockenapparate zwischen  $h_2$  und  $C$  resp.  $H$  entfernen, da diese ein schnelles Durchströmen des Gases nicht gestatten.

Bei diesen Versuchen ergab sich in Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen für alle Salze, und hier auch für NaBr, dass die D-Linien im Emissions- und Absorptions-Spectrum sofort auftreten, wenn man die Salze mit einem Strom von  $H$  oder Leuchtgas einspritzt, dass aber die Erscheinung ausbleibt, wenn man Luft oder  $\text{CO}_2$  dazu benutzt. Die eingespritzten Salze fallen bei dieser Anordnung direct auf die Oberfläche

des Porzellanrohrs und bilden, da sie das Porzellan in der Glühhitze angreifen, eine unangenehme Verunreinigung. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, führte ich in das innere des Porzellanrohrs, soweit es der Gluth ausgesetzt ist, ein dünnwandiges Eisenrohr ein, welches die Porzellanoberfläche schützen sollte. Wurden die Versuche jetzt wiederholt, so ergaben sie ganz andere Resultate als ohne das Eisenrohr. Jetzt nämlich erschienen die D-Linien beim Einspritzen der Salze in allen Gasen, ebenso in Luft und  $\text{CO}_2$ , wie in  $H$  und Leuchtgas. Dabei wurde das Eisenrohr stark angegriffen und zeigte bald in der Glühhitze, auch wenn kein Salz mehr eingespritzt wurde das Na-Spectrum sehr deutlich. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass das Leuchten in Luft und  $\text{CO}_2$  bei diesen Versuchen dadurch hervorgebracht ist, dass das Eisen die Natronsalze reducirt.<sup>1)</sup>

Ebenso wie das Eisen, kann auch die Kohle als Reducionsmittel dienen.<sup>2)</sup> Um dies zu zeigen, brachte ich in das jetzt nicht mit dem Eisenrohr versehene Porzellanrohr bei der in Fig 5 dargestellten Versuchsanordnung ein Porzellanschiffchen mit einem Gemisch von Na und Holzkohle. Auch hier trat die Lichterscheinung auf und zwar in  $\text{CO}_2$ ,  $H$  und Leuchtgas, in Luft dagegen blieb sie aus, ohne Zweifel weil die Kohle verbrennt.

Wir haben also eine Reihe verschiedener Mittel, um die Natronsalze im Ofen zum Glühen zu bringen. Alle diese Mittel beruhen auf dem gleichen Princip: Die Salze werden reducirt,

1) Da auch das metallische Natrium das Eisen in der Glühhitze sehr stark angreift, so können die oben erwähnten Versuche von Liveing und Dewar noch viel weniger als unsere Versuche mit metallischem Na als Beweis dafür angesehen werden, dass Na durch blosses Erhitzen zum Leuchten gebracht werden kann. Denn Liveing und Dewar haben ihre Versuche in einem Eisenrohr angestellt, wobei das ganze Na, welches verdampft, sich mit dem Eisen zu Natriumverbindungen umsetzt, um dann bei den höheren Temperaturen durch chemische Processe leuchtend wieder ausgeschieden zu werden. Hier kann also von einem Abschluss aller chemischen Vorgänge noch viel weniger die Rede sein, als bei unseren Versuchen mit Natrium im Porzellanrohr.

2) Die Reduction der Metallsalze im Ofen durch C und Al haben Liveing und Dewar schon bei der Untersuchung der Absorptionsspectra von Cs und Rb mit Erfolg angewendet. Proc. Roy. Soc. 28. p. 352. 1879.

das glühende Na wird durch chemische Processe dargestellt. Das gleiche gilt von den Flammen. Auch hier glüht das Na, indem es durch chemische Vorgänge aus seinen Salzen ausgeschieden wird.

#### 6. Unterbrechung der Reduction.

§ 12. Durch diese Erkenntniss ist aber die Frage nach dem Wesen des Leuchtens selbst noch keineswegs entschieden. Es ist immer noch möglich anzunehmen, dass das durch chemische Mittel reducirte Na dann, nachdem es reducirt ist, infolge der hohen Temperatur leuchtet, und dass es ebenso leuchten würde, wenn man es nicht bei der Glühhitze reduciren, sondern in metallischem Zustande auf die gleiche Temperatur bringen würde. Und dafür scheinen auch die früheren Versuche mit metallischem Na zu sprechen.

Wenn diese Annahme richtig ist, wenn das Leuchten des Na eine blosse Function der Temperatur ist, so muss die durch Reduction der Salze im Ofen hervorgerufene Lichterscheinung zunächst unverändert fortbestehen, wenn man den Reduktionsvorgang plötzlich unterbricht, ohne die Temperatur zu ändern. Denn das einmal reducirte Na wird dann infolge der hohen Temperatur so lange weiter leuchten, als es sich in dem heissen Raume des Ofens befindet, also so lange, bis es an die kalten Enden des Porzellanrohrs hinüberdestillirt ist. Dieses Herausdestilliren aus dem 22 cm langen glühenden Theile des Rohrs muss aber allmählich vor sich gehen; dagegen wird die Lichterscheinung ganz plötzlich aufhören müssen, wenn sie lediglich durch die chemische Reaction selbst bedingt ist und diese Reaction plötzlich unterbrochen wird.

Um diese plötzliche Unterbrechung des Reduktionsvorganges zu bewerkstelligen, wurde folgende Einrichtung getroffen. Das bisher benutzte, 60 cm lange Porzellanrohr *P* wurde durch ein 70 cm langes Rohr ersetzt, welches so in den Ofen eingelegt wurde, dass es auf der einen Seite nur etwa 6 cm, auf der anderen 27 cm aus ihm hervorsah. Zur



Aufnahme der Salze diente ein kleiner Nickel-  
löffel *l* (Fig. 7), dessen Stiel *s* an einem eisernen

Fig. 7. Ringe *r* von 3 cm Breite befestigt war. Der Ring passte genau in das Porzellanrohr hinein, seine

Oberfläche wurde gut polirt, sodass er sich mit geringer Reibung im Rohr hin- und herschieben liess. Die Länge des Nickellöffels betrug 2 cm, seine Breite 1 cm und seine Tiefe 0,5 cm, die ganze Länge des kleinen Apparates 22 cm. Diese Vorrichtung wurde mit dem Löffel nach vorn in den 27 cm aus dem Ofen hervorragenden Theil des Porzellanrohrs eingeführt; ein hufeisenförmiger, von zwei Accumulatoren gespeister Electromagnet griff mit seinen Polen um das Porzellanrohr herum und war an einer Führung längs des aus dem Ofen herausragenden Rohrendes verschiebbar. Seine Pole standen dem Eisenringe im Ofen gegenüber, und dieser folgte daher den Bewegungen des Electromagneten. Stand der Magnet am Ende des Rohrs, so befand sich der Löffel mit dem Salze in dem Porzellanrohr ausserhalb der Gluth, wurde der Electromagnet bis an die äussere Wand des Ofens vorgeschoben, so bewegte sich der Löffel im Rohr gleichzeitig bis in die Mitte der Gluth hinein. Auf diese Weise konnte man den Nickellöffel mit dem zu untersuchenden Salze beliebig in die Gluth hinein- und aus ihr herauschieben. Damit das letztere möglichst schnell von Statten ging und das Verhalten der Spectralerscheinung gleichzeitig beobachtet werden konnte, war die Einrichtung so getroffen, dass man mit Hülfe einer über einige Rollen gehenden Schnur vom Beobachtungsplatze aus den Electromagneten zurückziehen und damit den Löffel aus der Gluth entfernen konnte.

§ 13. Die Erscheinungen beim Einschieben des Löffels sind folgende: Ist er bloss mit einem Natronsalze gefüllt (bei diesen Versuchen wurde stets  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  benutzt), so tritt die Spectralerscheinung, wie sich nach unseren vorhergegangenen Versuchen von selbst versteht, nur auf, wenn sich H oder Leuchtgas im Porzellanrohr befindet. Da jedoch stets, ausser bei einem ganz neuen Porzellanrohr, die Oberfläche des Rohrs mit Natriumsilicat bedeckt ist, so sind die *D*-Linien hier schon deutlich, wenn auch nicht sehr stark, zu sehen, wenn sich das  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  noch an dem kalten Ende des Rohrs befindet. Schiebt man jetzt den Löffel in die Gluth, so vergeht eine kurze Weile, bis das Salz eine genügend hohe Temperatur erlangt hat, dann beginnen die Linien im Emissionsspectrum heller und breiter, im Absorptionsspectrum dunkler und breiter zu werden, bis



nach kurzer Zeit ein stationärer Zustand erreicht ist. Da hier, wie in allen anderen Fällen, die Erscheinungen im Absorptionss- und Emissionsspectrum vollständig parallel gehen, so wurde vorzugsweise das Absorptionsspectrum beobachtet, da in diesem die Phänomene besser und schärfer hervortreten. Auch in der Beschreibung wollen wir uns von jetzt ab nur auf das Absorptionsspectrum beziehen. Ist das Porzellanrohr mit  $\text{CO}_2$  oder Luft gefüllt, so treten die *D*-Linien natürlich nicht auf, gleichgültig ob das  $\text{NaCO}_3$  sich in der Gluth oder in der Kälte befindet.

Um die Spectralerscheinung auch in  $\text{CO}_2$  und Luft hervorzubringen, muss man entweder in den mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefüllten Nickellöffel etwas Eisen bringen (einige Stückchen dünnes Eisenblech genügen vollkommen), oder man kann den Nickellöffel durch einen Eisenlöffel ersetzen. In diesem Falle treten die *D*-Linien in *H* und Leuchtgas noch stärker auf, als wenn das Eisen nicht vorhanden wäre, da die reducirenden Wirkungen des Wasserstoffs und des Eisens hier zusammenkommen.

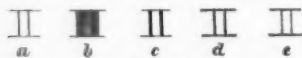


Fig. 8.

Fig. 8 gibt ein Bild des Absorptionsspectrums, wie es sich

bei diesen Versuchen im grossen Apparate, z. B. am 6. November 1891 zeigte. Hierbei wurde ein mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefüllter, electromagnetisch verschiebbarer Eisenlöffel benutzt. Es zeigt die Fig. 8 a das Spectrum, wenn das Rohr mit *H* gefüllt ist und der Löffel sich am kalten Ende befindet; b das Spectrum, wenn das Rohr mit *H* gefüllt ist und der Löffel sich in der Gluth befindet; c das Spectrum, wenn das Rohr mit  $\text{CO}_2$  gefüllt ist und der Löffel sich in der Gluth befindet; d das Spectrum, wenn das Rohr mit Luft gefüllt ist und der Löffel sich in der Gluth befindet.

In  $\text{CO}_2$  und Luft sind die *D*-Linien nicht zu sehen, bevor der Löffel in die Gluth geschoben wird.

§ 14. Welche Erscheinungen sind nun zu erwarten, wenn der Eisenlöffel aus der Gluth herausgezogen wird?

Wenn das Leuchten eine blosse Function der Temperatur ist (Annahme I), so muss in *H* das in Fig. 8 b dargestellte Spectrum ganz allmählich in a übergehen, während das reducirte Natrium an die kalten Enden des Rohrs hinüberdestillirt;

in  $\text{CO}_2$  und Luft muss die Erscheinung der Fig. 8 c und d allmählich verschwinden.

Wenn dagegen das spectrale Leuchten nur im Moment des chemischen Umsatzes auftritt (Annahme II), so muss sich Fig. 8 b ganz plötzlich in a verwandeln und die Fig. 8 c und d müssen ganz plötzlich verschwinden.

In Wirklichkeit tritt nun folgendes ein. Fig. 8 b geht beim Herausziehen des Löffels ganz plötzlich in a über, Fig. 8 d verschwindet momentan, Fig. 8 c geht ganz allmählich zurück bis auf einen in Fig. 8 e dargestellten stationären Zustand, der dann fortdauernd erhalten bleibt, und über eine halbe Stunde lang unverändert beobachtet wurde. Pumpet man dann, wenn der in Fig. 8 e wiedergegebene Zustand erreicht ist, die  $\text{CO}_2$  aus dem Porzellanrohr aus, so verschwinden die *D*-Linien vollständig, und treten auch nicht wieder auf, wenn man das Rohr von neuem mit  $\text{CO}_2$  füllt.

Also: bei H (und ebenso in Leuchtgas) und Luft gehen die Erscheinungen genau so vor sich, wie es der Annahme II entspricht, bei  $\text{CO}_2$  ist die Erscheinung anders als es bei dieser Voraussetzung zu erwarten war. Aber auch hier entspricht der Vorgang nicht dem Bilde, das wir uns auf Grund der Annahme I gemacht hatten. Denn die Spectralerscheinung nimmt zwar bei Unterbrechung der chemischen Action, wie es diese Anschauung verlangt, langsam und allmählich ab, aber sie hört, nachdem sie einmal eingetreten ist, nicht mehr auf, so lange man das Porzellanrohr mit  $\text{CO}_2$  gefüllt lässt. Würde die Abnahme des Natriumspectrums lediglich durch das Herausdestilliren des Natriumdampfes bedingt sein, so müsste sie continuirlich bis zum vollständigen Verschwinden der *D*-Linien weitergehen, während die Erscheinung in Wirklichkeit bei einem stationären Zustand (Fig. 8 e) stehen bleibt.

#### 7. Erklärung der Versuche mit Natronsalzen.

§ 15. Wenn die Beobachtung bei  $\text{CO}_2$  also nicht die Erwartungen bestätigt, die wir auf Grund der Annahme II vorher gehegt hatten, so folgt daraus noch keineswegs, dass diese Annahme falsch ist. Vielmehr erklärt sich alles durch die Voraussetzung, dass in  $\text{CO}_2$  der Reductionsvorgang, wenn auch in schwächerem Grade, bestehen bleibt, nachdem der

Eisenlöffel mit dem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aus der Gluth entfernt ist. Dann kann das leuchtende Na natürlich nicht mehr dem jetzt der Reaction entzogenen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entnommen werden, aber da die Oberfläche des Porzellanrohres mit Natriumsilicat bedeckt ist, welches, wie wir wissen, bei Reduction mit  $\text{H}$  die Spectralerscheinung deutlich hervorbringt, so ist auch nach Entfernung des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eine genügende Menge Natronsalz vorhanden, um bei fortdauernder Reduction das Spectrum der Fig. 8 *e* zu geben. Wodurch soll aber diese Reduction hervorgebracht werden? Man könnte annehmen, dass sich die  $\text{CO}_2$  an der Reduction theilnimmt, dass etwa C ausgeschieden wird, welcher nach Herausziehen des Löffels in dem Rohr zurückbleibt und die Reduction des Natriumsilicats bewirkt. Diese Anschauung ist jedoch nicht richtig, denn die Erscheinung ist nicht an das Vorhandensein von  $\text{CO}_2$  gebunden, sondern sie geht im Vacuum in ganz gleicher Weise vor sich. Stellt man mit Hülfe der Luftpumpe im Porzellanrohr ein Vacuum her, sodass noch atmosphärische Luft von 1 cm Quecksilberdruck zurückbleibt, und hält dieses Vacuum durch fortgesetztes Pumpen längere Zeit aufrecht, so sind die Erscheinungen die gleichen wie bei  $\text{CO}_2$ . Beim Einschieben des Eisenlöffels mit dem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  treten die *D*-Linien auf, beim Herausziehen gehen sie allmählich zurück und bleiben bei einem stationären Zustand stehen, der solange fortbesteht, als man das Vacuum aufrecht erhält. Tritt neue Luft ein, so verschwinden die *D*-Linien sofort. Daher ist diese Erscheinung nicht von der  $\text{CO}_2$  abhängig, sondern die Reduction des Natriumsilicats nach Entfernung des Eisenlöffels muss eine andere Ursache haben. Diese Ursache kann nur in der Anwesenheit des metallischen Na bestehen, welches durch das Eisen aus dem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  reducirt worden ist und nach der Entfernung des Löffels im glühenden Porzellanrohr zurückbleibt. In dem Momente also, in welchem der Löffel zurückgezogen wird, haben wir eine gewisse Menge Natriumdampf und eine gewisse Menge Natronsilicat im Ofen. Nun tritt eine reciproke Reaction ein, der Na-Dampf bildet neues Silicat und gleichzeitig wird aus dem Silicat metallischer Na-Dampf durch das Na selbst zurückgebildet. Da zu Beginn dieser Reaction mehr Na-Dampf vorhanden ist als dem Gleichgewichtszustand entspricht, so wird im Anfang

die Reduction stärker sein als nach Eintritt des chemischen Gleichgewichtszustandes. Dieser stellt sich daher aus dem Anfangszustand allmählich her und ebenso muss die Spectralerscheinung, welche unmittelbar als ein Maass der stattfindenden Reduction anzusehen ist, allmählich von dem Anfangszustand in den stationären Zustand übergehen, der dem chemischen Gleichgewicht der beiden Reactionen entspricht.

Dass das Aufhören der Spectralerscheinung in Luft plötzlich erfolgt, sobald der Eisenlöffel mit dem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aus der Gluth entfernt wird, hat darin seinen Grund, dass das metallische Na an der Luft sofort oxydirt wird und daher keine reducirende Wirkung auf das Natronsilicat ausüben kann.

Anders liegt die Sache bei den Versuchen in *H*. Hier ist bei Entfernung des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  allerdings auch eine gewisse Menge metallischen Na-Dampfes vorhanden, aber seine reducirende Wirkung kommt nicht in Betracht, weil die Reduction des Natronsilicats unabhängig davon durch den in grosser Menge anwesenden *H* besorgt wird. Daher ist hier unmittelbar nach dem Herausziehen des Löffels eine im wesentlichen unveränderliche Quantität reducirender Substanz (*H*) und oxydirt Substanz (Natriumsilicat) gegeben, der chemische Gleichgewichtszustand, bei welchem in der gleichen Zeit ebenso viel Na durch *H* aus dem Silicat reducirt, als durch das Porzellan zur Bildung von Natronsilicat verwandt wird, tritt momentan ein und ebenso stellt sich die diesem Zustand entsprechende Lichterscheinung plötzlich her.

§ 16. Dass die Erscheinung bei der  $\text{CO}_2$  lediglich von dem Natronsilicat herrührt, zeigt sich deutlich, wenn man den Versuch in einem ganz neuen Porzellanrohr vornimmt, in welchem noch kein Ueberzug von Natronsilicat vorhanden ist. Am 30. November 1891 wurde ein solcher Versuch ausgeführt. Das ganz neue Porzellanrohr wurde mit einem electromagnetisch beweglichen Nickellöffel beschickt, welcher mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und einigen Stücken Eisenblech gefüllt war. Das Rohr wurde auf helle Gelbgluth gebracht, während der Löffel sich am kalten Ende befand. In *H* zeigte sich keine Spur der *D*-Linien. Jetzt wurde der *H* ausgepumpt, das Rohr mit  $\text{CO}_2$  gefüllt und der Nickellöffel in die Gluth geschoben. Nach kurzer Zeit erschienen die *D*-Linien. Nun wurde der Löffel herausgezogen,

die *D*-Linien verschwanden allmählich innerhalb 5 Secunden. Die bei diesem Versuche gebildete Menge des Natriumsilicats war also so klein, dass im chemischen Gleichgewichtszustande keine durch Spectralbeobachtung bemerkbare Reaction stattfand. Sodann wurde der Versuch wiederholt, der Löffel wieder vorgeschoben und, sobald die *D*-Linien ihre maximale Stärke erreicht hatten, zurückgezogen. Die *D*-Linien wurden allmählich schwächer und verschwanden nach einer Minute vollständig. Also war auch jetzt noch die Menge des Natriumsilicats so gering, dass keine dauernd sichtbare Reduction durch das zurückgebliebene Na verursacht wurde, jedoch war die Menge des Silicats erheblich grösser als nach dem ersten Versuche, wie durch die bedeutend langsamere Abnahme der Erscheinung bewiesen wurde. Dass nach dem zweiten Versuche schon bemerkbare Mengen des Silicats gebildet waren, zeigte sich, als die  $\text{CO}_2$  ausgepumpt und *H* in das Rohr gelassen wurde. Jetzt waren die *D*-Linien zwar sehr schwach, aber deutlich sichtbar infolge der fortdauernden Reduction des Natriumsilicats durch den *H*.

§ 17. Bei der Betrachtung der chemischen Reactionen, um die es sich hier handelt, haben wir bis jetzt den Umstand vernachlässigt, dass im Momente der Entfernung des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  stets eine Quantität dieses Salzes im dampfförmigen Zustande in dem glühenden Rohr zurückbleibt. Diese Quantität ist aber, ausser bei sehr hohen Temperaturen, ausserordentlich gering und daher ohne merklichen Einfluss auf die Reaction, da der Siedepunkt dieses Salzes ausserordentlich hoch liegt. Bei sehr hohen Temperaturen jedoch, welche wesentlich oberhalb der Goldschmelze liegen, scheint sich der Einfluss des dampfförmigen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geltend zu machen. Wenigstens glaube ich auf diesen Einfluss die Beobachtung zurückführen zu sollen, dass bei den Versuchen mit *H* bei diesen höchsten erreichbaren Temperaturen die Spectralerscheinung im Momente der Entfernung des Löffels aus der Gluth nicht momentan bis auf den Endzustand zurückgeht, sondern dass nur im ersten Augenblick ein sehr starker, plötzlicher Abfall bis nahe an den Endzustand heran eintritt, dann aber eine allmähliche, wenn auch nur höchstens 10 Secunden dauernde Abnahme bis zu dem Endzustande folgt. Diese allmähliche Abnahme ist, wie ich

glaube, dem Uebergange des bei diesen höchsten Temperaturen in grösserer Menge vorhandenen dampfförmigen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in das auch bei diesen Temperaturen noch flüssige oder gar feste Natriumsilicat zuzuschreiben; denn die dampfförmige Substanz ist naturgemäss der Reduction durch den  $H$  in viel höherem Maasse ausgesetzt als die feste oder flüssige.

8. Erklärung der Versuche mit metallischem Natrium.

§ 18. Die hier gegebene Erklärung der Erscheinungen, die wir bei Unterbrechung der chemischen Reaction beobachtet haben, liefert zugleich das Verständniss der oben (p. 434 f.) mitgetheilten Versuche mit metallischem Na. Zuerst entwickelt sich, wie schon erwähnt, bei der Erhitzung des Na schon unterhalb der Rothgluth ein farbiger Dampf, welcher je nach seiner Dichtigkeit in der Durchsicht ganz schwarz, dunkelviolett, hellviolett, blau oder grün erscheint. Dabei zeigt das Absorptionsspectrum zuerst die D-Linien schwach, dann nehmen sie an Breite und Intensität sehr stark zu, sodass sie sich über das ganze Gelb ausdehnen, gleichzeitig tritt eine starke Absorption im Blau, eine etwas schwächere in Violett und Roth, eine noch schwächere in Grün und Orange auf, so dass bei grosser Dichtigkeit des Dampfes das ganze Spectrum ausgelöscht wird, bei etwas geringerer nur im Grün und Orange helle Stellen übrig bleiben. Diese Erscheinungen sind in hohem Grade von der Dichtigkeit des Dampfes und auch von der Temperatur abhängig; häufig konnte ich cannellirte Banden in Blau, Roth und Orange beobachten, wie sie von Roscoe und Schuster<sup>1)</sup> beschrieben worden sind. Bei steigender Temperatur nimmt die gesammte Absorption sehr schnell ab, der Dampf erscheint vollständig durchsichtig und zeigt nur bei den D-Linien eine starke Absorption. Steigt die Temperatur noch weiter an, so werden die D-Linien zunächst schnell schmaler bis zu einem Minimum, von dem aus sie dann bei immer mehr zunehmender Temperatur wieder breiter werden. Der farbige Dampf verschwindet, wenn alles ursprünglich eingeführte metallische Na vollständig verdampft ist und tritt, sobald er einmal verschwunden ist, nicht wieder auf, auch wenn man die

1) Roscoe und Schuster, Proc. Roy. Soc. 22. p. 362. 1874.

Flammen des Ofens auslöscht und die Temperatur sinken lässt. Die Erscheinung nach Verschwinden des farbigen Dampfes dagegen ist vollständig stationär, sie dauert stundenlang ohne merkliche Veränderung fort. Wenn man die Temperatur sinken lässt, so werden die D-Linien allmählich schmaler und verschwinden schliesslich, lässt man die Temperatur wieder steigen, so erscheinen sie von neuem, zuerst schwach, dann wachsen sie bis zu der früheren Breite und Intensität an. Dieser Vorgang geht bei häufiger Wiederholung immer wieder in der gleichen Weise vor sich. Stets erscheinen und verschwinden die D-Linien bei annähernd der gleichen Temperatur (vgl. p. 442) und ebenso ändert sich ihre Breite mit der Temperatur immer in der gleichen Weise. Dies erkennt man am deutlichsten aus Messungen der Temperaturen, bei denen sich die beiden D-Linien im grossen Spectral-Apparat bei steigender Temperatur berühren, resp. bei abnehmender zu trennen beginnen, ein Moment der mit ziemlich grosser Genauigkeit zu bestimmen ist. So gab die Temperaturmessung mit der Thermonadel am 3. 12. 89, als metallisches Na im geschlossenen Porzellanrohr in Luft erhitzt worden war, folgendes Resultat:

	Zeit	Galvano- meterab- lenkung	Zeit	Galvano- meterab- lenkung	Zeit	Galvano- meterab- lenkung	Zeit	Galvano- meterab- lenkung
Sinkende Tem- peratur, D-Linien tren- nen sich	11 <sup>h</sup> 43'	410	12 <sup>h</sup> 12'	410	12 <sup>h</sup> 32'	420	12 <sup>h</sup> 45'	438
Steigende Temperatur D-Linien berühren sich	12 <sup>h</sup> 1'	430	12 <sup>h</sup> 25'	430	—	—	—	—

Diese Erscheinungen sind nur so zu erklären, dass der zuerst auftretende farbige Dampf der Dampf des metallischen Na ist (ob dabei zuerst mehratomige Dampfmoleculë gebildet werden, möge dahingestellt bleiben), dass dagegen die spätere, dauernde Lichterscheinung durch die chemische Reaction des Na-Dampfes auf das die Wände des Porzellanrohrs bedeckende Natriumsilicat hervorgebracht wird. Bei Anwendung von Eisen- oder Nickelröhren sind die gleichen Erscheinungen zu beob-



achten, da auch diese Metalle mit Na in der Glühhitze Verbindungen bilden, welche sich unter den gleichen Leuchterscheinungen reduciren lassen. Dasselbe ist beim Platin der Fall und überhaupt ist es mir nicht möglich gewesen, eine als Ofenrohr brauchbare Substanz zu finden, welche nicht in dieser Weise von Na angegriffen wird.

Die Abhängigkeit der Breite der Spectrallinien von der Temperatur, welche oben erwähnt wurde, ist hier offenbar nur eine mittelbare, indem die Stärke der chemischen Reaction von der Temperatur beeinflusst wird. Bei allen unseren Beobachtungen ist eine directe Abhängigkeit der Breite der Linien nur von der Dichte des leuchtenden Gases, d. h. von der Intensität der chemischen Reaction zu bemerken. Auch der Druck der neutralen Gase ist vollständig gleichgültig, wie man daraus erkennt, dass bei Reduction mit Eisen die Breite der Linien in  $\text{CO}_2$  im Atmosphärendruck merklich die gleiche ist, wie im Vacuum. Man kann daher die Verbreiterung der Linien nicht etwa aus einer Störung der Schwingungen durch die Zusammenstöße der Molecüle ableiten, sondern die Linienbreite scheint lediglich von der Anzahl der leuchtenden Theilchen pro Einheit der strahlenden Oberfläche abzuhängen. Daher wächst die Breite der Linien *ceteris paribus* mit der Tiefe der strahlenden Schicht.<sup>1)</sup>

#### 9. Schluss.

§ 19. Somit stehen alle Beobachtungen im Einklang mit der Annahme, dass das Leuchten des gasförmigen Natriums (und ebenso der anderen Gase) nicht eine Folge der hohen Temperatur ist, sondern bei unseren Versuchen lediglich durch chemische Vorgänge hervorgerufen wird. Dennoch folgt daraus noch nicht mit voller Sicherheit die Richtigkeit dieser Annahme. Denn es ist noch ein Einwurf möglich. Wir haben das plötzliche Zurückgehen der Spectralerscheinung, wenn die Reduction des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch H plötzlich unterbrochen wird, als Beweis dafür angesehen, dass das reducirte Na, trotzdem es auf der gleichen hohen Temperatur bleibt, nicht weiter fortleuchtet. Dagegen könnte man einwenden, dass das Na des-

1) Vgl. R. v. Helmholtz. l. c. p. 32.

halb aufhört zu leuchten, weil es aufhört als metallisches Na zu bestehen. Da nämlich das Na die Porzellanwand angreift, so kann man glauben, dass momentan das ganze Na an das Porzellan geht und in Natriumsilicat verwandelt wird. Diese Annahme scheint wegen der Plötzlichkeit des Vorgangs wenig Wahrscheinlichkeit zu haben. Ich glaube, dass sie eine exacte Widerlegung finden wird durch Versuche mit anderen Elementen, mit denen ich noch beschäftigt bin.

§ 20. Eines kann man frei von jeder Hypothese als experimentell sichere Thatsache aussprechen: Wir kennen keinen einzigen Vorgang, bei dem gasförmige Elemente durch blosse Temperaturerhöhung ohne electricische oder chemische Energie zum Leuchten gebracht werden. Andererseits ist man durch die Betrachtung der Leuchtprocesse genöthigt anzunehmen, dass Electricität und chemische Umsetzung für sich allein im Stande sind, ohne Rücksicht auf die Temperatur Leuchten von Gasen hervorzubringen. Daher liegt gar kein experimenteller Grund vor noch die neue, durch keine bekannte Erscheinung geforderte, Hypothese hinzuzunehmen, dass Gase durch blosse Temperaturerhöhung leuchtend werden. Ein theoretischer Grund hierfür könnte vielleicht im Kirchhoff'schen Gesetz gefunden werden, da dieses nur für „Temperaturstrahlung“ bewiesen ist. Bei unseren Versuchen jedoch hat sich ein vollständiger Parallelismus von Emission und Absorption auch bei Strahlungen ergeben, welche nach meiner Ansicht lediglich von chemischen Vorgängen herrühren, und welche, wenn man die Hypothese von der Temperaturstrahlung macht, doch nur zum kleinen Theil als solche, zum grössten Theil als „chemische“ Strahlung angesehen werden müssen. Hier zeigt sich also genau die gleiche Beziehung, welche man als experimentellen Beweis des Kirchhoff'schen Gesetzes anzusehen pflegt, bei einem Vorgange erfüllt, bei welchem die Voraussetzungen dieses Gesetzes ganz bestimmt nicht zutreffen. Dieser Umstand erklärt sich sehr einfach daraus, dass diese Beziehung nur eine qualitative Bestätigung des Kirchhoff'schen Gesetzes ist, und dass diese qualitative Uebereinstimmung von Absorption und Emission für jede Art von Strahlung unmittelbar aus dem Princip der Resonanz folgt.

Mithin besteht weder eine theoretische noch experimen-

telle Nothwendigkeit für die Hypothese, dass gasförmige Elemente durch blossе Temperaturerhöhung zum Leuchten gebracht werden können, und es erscheint mir daher richtiger, wenn man versucht ohne diese Annahme auszukommen, auch wenn es sich, wie in der Astrophysik, um Temperaturen handelt, bei denen eine directe experimentelle Widerlegung jener Hypothese nicht möglich ist.

*Zusammenfassung.*

1. Es gibt keine gasförmige Lichtquelle, welche den Bedingungen des Kirchhoff'schen Gesetzes genügt.
2. Man kann glühende Gase herstellen, deren Temperatur unter  $150^{\circ}\text{C}$ . liegt. (Kalte Flammen).
3. Natronsalze in Flammen leuchten nur infolge von chemischen Processen. (Reduction).
4. Metallisches Natrium in neutralen Gasen erhitzt, leuchtet nur infolge von chemischen Processen.
5. Die Annahme, dass Gase durch blossе Temperaturerhöhung leuchten können, ist eine weder aus experimentellen noch aus theoretischen Gründen nothwendige Hypothese.

Berlin, Phys. Inst. d. Univ., 15. Januar 1892.

---

#### IV. Ueber die Fluorescenzwirkungen stehender Lichtwellen; von P. Drude und W. Nernst.

(Aus den Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen vom 23. Dec. 1891.)

Es bietet ein erhebliches Interesse, die bekannten Untersuchungen Hrn. Wiener's<sup>1)</sup> über die photographische Wirksamkeit stehender Lichtwellen auch auf andere Erscheinungen, durch welche Lichtbewegung objectiv zur Darstellung gebracht werden kann, auszudehnen, und für möglichst verschiedene Arten derselben folgende beiden Fragen zu beantworten:

1. Gibt es bei stehenden Lichtwellen Maxima und Minima der Wirkungsweise?
2. Fallen bei ein und derselben stehenden Lichtwelle die Maxima der Wirkung für die verschiedenen, zur Untersuchung gelangten Erscheinungsklassen zusammen?

Wirkungen des Lichtes sind auf vielen, recht verschiedenartigen Gebieten beobachtet; ausser der durch Belichtung hervorgebrachten Erwärmung, der Fluorescenz, und der Erscheinung der Hauchbilder, wie von Wiener erwähnt ist, möchten wir hier noch die durch Belichtung hervorgerufene Entladung negativ electrisch geladener Körper, die Widerstandsänderungen des Selen oder Chlorsilbers<sup>2)</sup>, den Einfluss des Lichtes auf electrische Funkenentladung<sup>3)</sup> und die photoelectrischen (Becquerel'schen)<sup>4)</sup> Ströme nennen.

Die Schwierigkeit der Untersuchung stehender Lichtwellen beruht hauptsächlich in zwei Punkten: einmal muss der Körper, durch dessen Verhalten die Wirkung der Bäuche und Knoten der stehenden Lichtwelle untersucht werden soll, dünn sein im Vergleich zur Wellenlänge des angewandten Lichtes, damit bei dem benutzten lichtempfindlichen Körper nicht die

1) O. Wiener, Wied. Ann. **40**. p. 203. 1890.

2) Sv. Arrhenius, Wiener Ber. **96**. p. 831. 1887.

3) H. Hertz, Wied. Ann. **31**. p. 983. 1887.

4) Ed. Becquerel, La lumière **2**. p. 121. Paris 1868.

Wirkung von Schwingungsbauch und Schwingungsknoten gleichzeitig vorhanden ist; eine andere Schwierigkeit wird durch die Herstellungsart stehender Lichtwellen hervorgebracht. Eine stehende Lichtwelle wird erzeugt durch die Differenz zweier in entgegengesetzter Richtung sich fortpflanzenden Wellenzüge von gleicher Amplitude. Dies wird mit grosser Annäherung durch Reflexion des Lichtes an einem Silberspiegel erreicht, da über 90 Proc. des einfallenden Lichtes am Silber reflectirt werden. Das lichtempfindliche Häutchen, wie kurz der Körper genannt werden möge, an welchen irgend eine Art der Wirkung stehender Lichtwellen untersucht werden soll, muss nun nahezu dem Silberspiegel parallel liegen, damit sich genügend weit räumlich auf dem Häutchen der Wellenbauch von dem Wellenthal trennt, und zwar in einem Abstand von dem Spiegel, welcher um so kleiner sein muss, je weniger homogen die zur Wirkung gelangende Lichtsorte ist, damit nicht der Schwingungsbauch und Schwingungsknoten für zwei Lichtstrahlen verschiedener Wellenlänge auf dem lichtempfindlichen Häutchen zusammenfallen und dadurch die Wirkung von Bauch und Knoten gar nicht getrennt werden kann. Man wird daher das einfallende Licht spectral zerlegen müssen, falls man den Abstand des Häutchens vom Spiegel nicht beliebig klein machen kann. Enthält jede Stelle im erzeugten Spectrum Licht von streng einerlei Wellenlänge und Richtung, so würde man den Abstand des Häutchens vom Spiegel beliebig gross wählen können. Indess kann man ein derartiges Spectrum nicht mit genügender Lichtintensität herstellen, vor allem bei Erscheinungen, welche nicht, wie die photographische Wirkung, durch längere Exposition verstärkt werden können. Denn bei der gewöhnlichen Herstellungsart des Spectrums durch Spalt, Collimatorlinse, Prisma und Sammellinse ist das Spectrum nur für einen sehr schmalen Spalt hinreichend rein. Man wird dem Spalt meist eine gewisse Breite geben, um überhaupt deutliche Lichtwirkung zu bekommen und daher das lichtempfindliche Häutchen in sehr kurzen Abstand vom Silberspiegel bringen müssen. Die grosse Nähe desselben verursacht experimentelle Schwierigkeiten hauptsächlich für die Beobachtung der electrischen Lichtwirkungen, während die Herstellung eines genügend dünnen lichtempfindlichen Körpers

auch für diese Classe von Erscheinungen wohl möglich zu sein scheint. — Man könnte ferner stehende Lichtwellen erzeugen durch Reflexion an zwei Spiegeln (am besten totalreflectirenden Prismen), welche unter  $45^\circ$  gegen einen einfallenden Wellenzug geneigt sind und sich einander zuwenden. In dem Zwischenraum zwischen beiden Spiegeln würden sich stehende Lichtwellen bilden. Bringt man das lichtempfindliche Häutchen nahezu in die Ebene, zu welcher beide Spiegel symmetrisch liegen, so würden auf ihm Schwingungsbauch und Schwingungsknoten genügend weit räumlich getrennt werden können, und zwar wäre ihre Lage unabhängig von der Wellenlänge des angewandten Lichtes. Letzteres brauchte daher nicht homogen zu sein, wohl aber sehr streng von einerlei Richtung, und daher wird auch diese Methode zunächst auf Schwierigkeiten stossen. — Eine dritte Untersuchungsmethode der Wirkung stehender Wellen bietet sich in der Totalreflexion, bei der man die Nähe eines Metallspiegels vermeidet, es wird davon weiter unten näher die Rede sein.

Von den erwähnten Lichtwirkungen haben wir zunächst nur bei der Fluorescenz Resultate erhalten, welche für die Beobachtung die bequemste ist, und wobei wir uns in allen wesentlichen Punkten an die Wiener'sche Versuchsanordnung anschlossen. Als Lichtquelle diente das electriche Bogenlicht, welches, namentlich wenn man die Kohlenspitzen in eine grössere Distanz (etwa  $\frac{1}{2}$  cm) voneinander bringt, sodass ein grosser Lichtbogen entsteht, die kräftigsten Fluorescenzwirkungen der zu Gebote stehenden Lichtquellen besitzt. Das Bogenlicht wurde durch eine Dynamomaschine geliefert, die Stromstärke auf 15 bis 20 Amp. regulirt, für grossen Abstand der Kohlenspitzen war durch Veränderung der Regulirgewichte der Lampe Sorge getragen. Letztere befand sich in einem anderen Zimmer als der Beobachtungsraum, welcher völlig verdunkelt werden konnte. Das Spaltrohr eines Spectrometers war lichtdicht durch ein Loch in der Thüre des Beobachtungsraumes geschoben, der Spalt empfing die Strahlen der Kohlenspitzen meist direct, ohne dazwischen geschaltete Linse. Es zeigte sich, dass man so durch Annäherung der Kohlenspitzen an den Spalt eine grössere Intensität des Fluorescenzlichtes im Beobachtungsraum erhielt, als wenn das

Bogenlicht durch ein Glaslinsensystem auf den Spalt concentrirt wurde.

In dem Spaltrohr befand sich als Collimatorlinse eine Quarzlinse, das durch diese parallel austretende Licht wurde durch ein auf dem Spectrometertischchen im Minimum der Ablenkung aufgestelltes Flintglasprisma von  $45^\circ$  brechenden Winkel spectral zerlegt, und fiel dann auf die ebenfalls aus Quarz bestehende Objectivlinse des Spectrometerfernrohrs, dessen Ocular herausgenommen war. In der Brennebene der Objectivlinse entsteht dann ein Spectrum des Bogenlichtes, und durch einen in der Ebene liegenden Spalt (Ocularspalt) konnte ein beliebiger Theil des Spectrums ausgeblendet werden. Das zerlegende Flintglasprisma fluorescirte unter der Wirkung des Bogenlichtes und musste daher die wirksamen Strahlen etwas absorbiren. Indess erwies sich durch directe Versuche, indem das Glasprisma durch ein Quarzprisma ersetzt wurde, die Absorption als so gering, dass ersterem wegen des Fehlens der Doppelbrechung der Vorzug vor letzterem gegeben wurde. — Sehr verschiedenartige Substanzen (auch Papier, Holz, Gelatine) fluoresciren mehr oder weniger stark, wenn auf sie das Spectrum des Bogenlichtes geworfen wurde. Für alle lag das Maximum des Fluorescenzlichtes in zwei breiteren violetten Banden, welche ziemlich nahe an der Stelle, wo die *H*-Linien des Sonnenspectrums auftreten, sich befinden und zwar von diesen aus nach dem brechbareren Ende des Spectrums hin. Besonders die den *H*-Linien zunächst benachbarte Bande zeichnet sich durch sehr starke Fluorescenzwirkung aus und wurde daher allein bei den schliesslichen Versuchen benutzt. Beide Banden liegen noch im sichtbaren Theil des Spectrums, wenn auch das Licht der brechbareren Bande nur noch wenig intensiv ist. Die mittlere Wellenlänge der benutzten Bande ergab sich mit Hilfe eines Glasgitters von 0,0045 mm Strich-Abstand zu 0,000386 mm. Die Messung wurde in der Weise vorgenommen, dass eine Glasplatte, auf welcher eine gelatinöse wässrige Lösung von Fluorescein zu einer etwa 1/100 mm dicken Haut eingetrocknet war, in der Brennebene des Objectivs befestigt wurde. Die beiden wirksamen Banden kennzeichnen sich durch zwei hellglänzende grüne Linien, welche man bei schiefer Durchsicht auf der Glasplatte wahr nimmt. Indem man das Fern-



rohr des Spectrometers so dreht, dass die der zu untersuchenden ersten Bande angehörige Linie auf eine bestimmte Marke der Glasplatte fällt, erhält man den durch das Gitter erzeugten Ablenkungswinkel der Bande und daher auch ihre Wellenlänge.

Eine nach der beschriebenen Art hergestellte fluorescirende Platte ist für alle Versuche über Fluorescenz sehr bequem, einerseits der Handlichkeit wegen, andererseits weil wegen der geringen Dicke der fluorescirenden Schicht die wirksamen Banden des Spectrums sich scharf auf der Platte abzeichnen.

Es handelte sich nun um Herstellung einer Haut von der Dicke eines Bruchtheils der Wellenlänge, welche noch deutliche Fluorescenz aufwies. Dazu muss eine Substanz gewählt werden, welche in wässriger Lösung ein starkes Fluorescenzvermögen aufweist und welche eine hinreichend grosse Löslichkeit in Wasser besitzt, weil die in wässriger Lösung wirksamen Stoffe im krystallisirten Zustande nicht fluoresciren. — Den genannten Anforderungen genügte in ausreichendem Maasse das Natronsalz des Fluoresceins.

Es wurde eine Reihe von verschiedenen concentrirten wässrigen Lösungen dieser Substanz hergestellt, diesen Lösungen Gelatine im Verhältniss 1 : 600 zugesetzt und Glasplatten mit ihnen benetzt. Nach dem Eintrocknen der Lösung blieb auf ihnen eine Haut zurück, welche ungefähr den 600sten Theil der Dicke der ursprünglichen Wasserhaut besitzt. Man erhält so leicht Häute, welche im reflectirten weissen Lichte die eisen-graue Farbe der Newton'schen Scala zeigen und welche eine Dicke von  $\frac{1}{20}$  bis  $\frac{1}{30}$  der mittleren Wellenlänge des weissen Lichtes besitzen. Diese Dicke wurde auch direkt gemessen, indem auf der Glasplatte mit der Spitze eines Messers eine schmale Partie der Haut weggeschabt, und dann eine andere Glasplatte fest gegen die erste angedrückt wurde. Die Dicke der Gelatine-Haut bestimmt sich dann leicht durch die Gestalt der Interferenzstreifen, welche bei homogener Beleuchtung an der zwischen beiden Platten befindlichen Luftschicht erzeugt werden und an der geschabten Stelle eine Discontinuität zeigen.

Gleichdicke Stellen der verschiedenen Häute, welche aus den einzelnen Lösungen hergestellt waren, wurden dann auf ihr Fluorescenzvermögen hin geprüft, indem man sie in die wirksame Bande des Bogenlicht-Spectrums brachte. Es erwies

sich eine Lösung, welche das Fluorescein in der Concentration 1:500 ursprünglich (vor dem Eintrocknen) enthalten hatte, am günstigsten; mit dieser sind die weiteren Versuche angestellt.

Zum Zweck grösserer Lichtintensität wurde der Spalt des Collimatorrohrs etwa 2 mm breit gemacht. Das Fluoreszenzlicht erwies sich dann auf einigen Platten so stark, dass es auch im nicht verdunkelten Beobachtungszimmer deutlich wahrzunehmen war. Die erste wirksame Bande im Spectrum des Bogenlichtes zeichnete sich als fast 3 mm breites grünes Lichtband auf den fluorescirenden Substanzen ab. Es konnte ein Ocularspalt von dieser Breite eingesetzt werden, welcher also das unwirksame Licht abblendete.

Auf einer ungefähr 3 mm dicken planparallel geschliffenen Glasplatte, welche im Bogenlicht nicht merklich fluorescirte, wurde eine fluorescirende Haut auf die beschriebene Weise hergestellt, und diese dann auf eine andere ebengeschliffene chemisch versilberte Glasplatte gelegt, deren Silberbelegung durch einen weichen Lederlappen, auf welchem sich ein wenig Pariser Roth befand, gut polirt war. Die fluorescirende Haut war dem Silberspiegel zugewandt. Zunächst rief die wirksame Bande des Bogenlichtes nur eine gleichmässige Fluorescenz in der Haut hervor. Dies war eine Folge der mangelnden Homogenität des Spectrums, welche durch die beträchtliche Breite des Collimatorspaltes verursacht war. Denn als durch Hin- und Herschieben der Glasplatte der Abstand der Haut vom Silberspiegel so verringert wurde, dass im reflectirten weissen Lichte die Newton'schen Farben der höheren Ordnungen sichtbar wurden, erschien das grüne Lichtband des Fluoreszenzlichtes deutlich von schwarzen Minimis durchzogen. Die Lage derselben entsprach der Lage der im weissen reflectirten Lichte auftretenden Newton'schen Farben, nur war der Abstand ersterer (entsprechend der kleineren Wellenlänge der wirksamen Bande des Bogenlichtes) kleiner, als der der letzteren. Die Fluorescenz-Minima wanderten auf der Platte, falls man durch Drücken mit dem Finger ihren Abstand vom Silberspiegel änderte, ein Beweis dafür, dass die Streifung nicht durch ungleichmässige Dicke der fluorescirenden Haut hervorgebracht sein konnte. Die Erscheinung zeigte sich um so mehr in grüner Farbe, unter je schieferem Winkel man die Platte betrachtete. Falls

sich die Lage des Auges dem Reflexionswinkel näherte, schlug die Erscheinung mehr in die der wirksamen Bande angehörige violette Farbe um, offenbar, weil das vom Silberspiegel diffus reflectirte violette Licht mit ins Auge gelangte. Dass dieses nicht etwa allein eine Interferenzfigur aufwies, welche scheinbar auch die Interferenzfigur der Fluorescenz hervorgebracht hätte, konnte deutlich durch folgenden Versuch nachgewiesen werden. Die fluorescirende Haut war in einer Breite von 2 mm auf der Glasplatte entfernt. Dieser Streifen war dem Ocularspalt parallel, während die Platte auf den Silberspiegel so angedrückt und festgebunden wurde, dass die Interferenzstreifen senkrecht zu dem Ocularspalt und dem geschabten Streifen verliefen. Sowie nun bei unveränderter Stellung des Auges des Beobachters die Plattencombination so bewegt wurde, dass der Streifen, auf welchem die fluorescirende Haut weggeschabt war, in den belichteten Theil trat, erschien derselbe in gleichmässigem violettem Lichte ohne durchziehende schwarze Streifen, während die unmittelbar angrenzenden Stellen, auf welchem sich Fluorescein befand, dieselben deutlich aufwiesen.

Dass schliesslich die Erscheinung wirklich lediglich durch die Einwirkung der stehenden Lichtwellen auf die Fluorescenz hervorgebracht wurde, ergab sich auch daraus, dass, wenn man den Ocularspalt entfernte, sodass ein breiteres Spectrum des Bogenlichtes auf die Plattencombination fiel, das grüne von schwarzen Streifen durchzogene Lichtband nur an der Stelle der wirksamen Bande des Spectrums auftrat, während an den unmittelbar anliegenden Theilen desselben, welche fluorescirend nicht wirken, Dunkelheit oder gleichmässig diffuses blaues Licht herrschte. — Zur weiteren Controlle wurde auch eine Plattencombination hergestellt, bei der die hintere Glasplatte nicht mit Silber belegt war. Es traten im reflectirten Lichte sehr scharf Newton'sche Ringe auf, weit deutlicher, als bei der vorigen Plattencombination mit Silberspiegel. Die Lichterscheinung der fluorescirenden dünnen Haut der vorderen Glasplatte war aber kaum merklich von dunkleren Partien durchzogen, welche fast ganz verschwanden, als die Plattencombination umgekehrt wurde, sodass die fluorescirende Haut sich auf der hinteren Glasplatte befand. Alles dies erklärt sich vollständig aus der geringen Reflexion des Lichtes am

Glase, welche nur in sehr unvollkommener Weise stehende Lichtwellen zu Stande kommen lässt.

*Es ist also durch diese Versuche als erwiesen anzusehen, dass stehende Lichtwellen Maxima und Minima der Fluorescenzwirkung haben.*

Es handelt sich nun darum, die zweite der oben genannten Fragen zu entscheiden, ob nämlich die Maxima der Fluorescenz mit den Maximis der photographischen Wirkung zusammenfielen. Schon durch Betrachtung der Plattencombination unter verschiedenen Einfallswinkeln liess sich diese Frage entscheiden. Denn falls man die Platten so gegen die Fernrohraxe des Spectrometers neigte, dass directe Strahlen ins Auge des Beobachters gelangten, waren, wenn auch nur undeutlich, Newton'sche Interferenzfransen zu sehen. Die Maxima des direct reflectirten Lichtes fielen zusammen mit den Maximis des Fluorescenzlichtes, wie sie am besten bei recht schiefer Betrachtung der Platten gesehen wurden. Dasselbe Resultat ergibt sich aus den Wiener'schen Untersuchungen, d. h. die *Maxima der Fluorescenzwirkungen stehender Lichtwellen fallen mit den Maximis ihrer photographischen Wirkung zusammen.*

Um dieses Resultat völlig sicher zu erhalten, wurden Versuche mit rechtwinklig sich schneidenden Wellen gemacht, analog wie sie Wiener für die photographische Wirkung angestellt hat. Abweichend von der Wiener'schen Anordnung war nur, dass erst hinter dem (verticalen) Ocularspalt ein etwa 3 cm dickes, wasserhelles Kalkspath-Parallelepipied mit horizontal liegendem Hauptschnitt aufgestellt wurde. Durch eine dahinter befindliche Linse von kurzer Brennweite wurden in einer Distanz von ungefähr 20 cm vom Ocularspalt zwei nebeneinander liegende reelle Bilder desselben erzeugt, deren Polarisationssebene, bez. vertical und horizontal lagen. Es wurde dann auf die zu den bisherigen Versuchen benutzte Plattencombination ein rechtwinkliges Glasprisma mit seiner Hypotenusenfläche aufgesetzt, dessen eine Kathetenfläche senkrecht gegen die einfallenden Lichtstrahlen gestellt wurde. Behufs Vermeidung von Totalreflexion liessen wir zwischen fluorescirender Haut und Silberspiegel einen Tropfen Benzol einsaugen (welches die Gelatine-Haut nicht auf-

löst<sup>1)</sup>), und etwas Wasser zwischen Prisma und vorderer Glasplatte (Canadabalsam ist nicht anzuwenden wegen seiner starken Fluorescenz). Von den beiden auf der Gelatinehaut hervorgerufenen Streifen Fluorescenzlicht erschien nur der eine von schwarzen Minimis durchzogen, während der andere gleichförmig hell war. Dabei wechselten die beiden vom Ocularspalt entworfenen reellen Bilder ihre Rollen, wenn einmal die Einfallsebene der Gelatinehaut horizontal, und wenn sie ein zweites mal vertical lag, und zwar rief immer dasjenige Bild Streifung im Fluorescenzlicht hervor, dessen Polarisationssebene mit der Einfallsebene zusammenfiel. Diese Erscheinung ist am besten zu sehen bei Betrachtung der Plattencombination durch die dem einfallenden Lichte zugekehrte Kathetenfläche des rechtwinkligen Prismas, da dadurch alle Spuren diffus vom Silber reflectirten violetten Lichtes vermieden werden. Die Betrachtung der Platten in beiden Lagen (mit horizontaler und verticaler Einfallsebene) geschah deshalb, um dadurch den Einwand gegen die Beweiskraft der Versuche zu vermeiden, dass die beiden reellen Bilder des Ocularspaltes infolge der durch Brechung im zerlegenden Prisma hervorgerufenen Polarisation des Bogenlichtes nicht völlig gleiche Intensität besitzen.

Da die Fluorescenz im angewandten rechtwinkligen Glasprisma die Deutlichkeit der Erscheinung beeinflusste, haben wir auf einer Seite eines gleichzeitigen Quarzprismas, dessen brechende Kante der optischen Axe parallel lag, eine etwa  $\frac{1}{15}$  Wellenlänge dicke fluorescirende Haut hergestellt, und diese dicht gegen einen Silberspiegel gedrückt, sodass im reflectirten weissen Lichte Newton'sche Farben der höheren Ordnungen auftraten. Die Fluorescenz dieser Haut ist so stark, dass sie schon im diffusen Tageslichte als grüner Schimmer wahrnehmbar ist. Lässt man zwischen Silberspiegel und Quarzprisma einen Tropfen Benzol einsaugen und bringt eine Fläche des Quarzprismas in eine solche Lage gegen das einfallende Licht, dass es ungefähr unter  $45^\circ$  gegen die Hinter-

1) Um sicher zu sein, dass das Vorhandensein des Benzols die Fluorescenz nicht modificirte, wurde auch die Plattencombination ohne rechtwinkliges Glasprisma mit eingesogenem Benzol bei senkrechter Incidenz des einfallenden Lichtes untersucht. Es traten ebenfalls deutliche schwarze Minima im Streifen des Fluorescenzlichtes auf.

fläche des Prismas gebrochen wird, so traten die beschriebenen Erscheinungen sehr deutlich auf und sind auch im nicht verdunkelten Zimmer gut zu beobachten.<sup>1)</sup>

Diese Versuche beweisen vollständig, dass die Maxima der Fluorescenz mit den Maximis der photographischen Wirkung zusammenfallen, da für letztere Wiener ganz analoge Resultate erhalten hat.

Mit den gewonnenen Resultaten steht ein anderer, einfacher Versuch im Einklang: Eine Quarzplatte wurde zum Theil versilbert und dann mit einer fluorescirenden Haut überzogen, welche in Richtungen, die senkrecht zur Trennungslinie des versilberten vom unversilberten Theil lagen, nahezu gleiche Dicke besass. Es konnte dies erreicht werden, indem beim Eintrocknen der auf die Quarzplatte gebrachten fluorescirenden Lösung erstere schräg gestellt wurde, sodass obige Trennungslinie am stärksten gegen den Horizont geneigt war. Es wurde die so präparirte Quarzplatte in die wirksame Bande des Spectrums des Bogenlichtes senkrecht zu den Lichtstrahlen gebracht, und zwar derart, dass die Trennungslinie des versilberten Theiles der Quarzplatte von dem unversilberten Theil senkrecht zum Ocularspalt verlief, sodass gleich dicke Stellen der fluorescirenden Haut dem Lichte ausgesetzt wurden, welche theils auf Silber, theils auf Quarz lagen; unter diesen Bedingungen fluorescirten letztere Stellen deutlicher als erstere, solange die Haut dünn (kleiner als die halbe Wellenlänge) war. An Stellen der Haut, welche dicker als eine halbe Wellenlänge des einfallenden Lichtes waren, kehrte sich die Erscheinung um, indem die Stellen auf der Silberbelegung stärker fluorescirten, als die auf der Quarzfläche. Dies Phänomen erklärt sich vollständig dadurch, dass die Fluorescenz einer dünnen auf Silber liegenden Haut durch die Wirkung der in

1) Diese Fluorescenzerscheinung bietet so ein bequemerer Mittel zur Demonstration der Wirkung stehender Wellen, als die Photographie, da die Plattencombination für alle Zeit brauchbar bleibt. Vielleicht kann sie daher zum *Vorlesungsexperiment* verwandt werden. Bei geringer Dicke der zwischenlagernden Luftschicht sind die Erscheinungen auch bei Beleuchtung mit nicht spectral zerlegten Bogenlicht wahrnehmbar, besonders wenn man durch ein blaues Glas den grössten Theil der unwirksamen Strahlen ableitet. — *Auch im violetten Theil des Sonnenspectrums war eine allerdings undeutliche Streifung des Fluorescenzlichtes wahrzunehmen.*

ihr zu Stande kommenden stehenden Lichtwelle zerstört wird, da nach den Versuchen am Spiegel selbst ein Minimum der Wirkung liegt.

Belegt man die eine Fläche eines Prismas einer durchsichtigen Substanz (Glas oder Quarz) mit einer fluorescirenden Haut, welche dünn im Vergleich zur Wellenlänge ist, und dreht man das Prisma, während die mit der Haut überzogene Seite den einfallenden Lichtstrahlen abgewandt ist, sodass man allmählich von partieller Reflexion derselben an der Hinterfläche des Prismas zur Totalreflexion gelangt, so tritt bei letzteren eine bedeutende Verstärkung der Fluorescenz der Haut gegenüber der bei partieller Reflexion der einfallenden Lichtstrahlen hervorgerufenen ein.<sup>1)</sup>

Lässt man auf die Vorderfläche des Prismas die beiden senkrecht zu einander polarisirten Bilder fallen, welche man nach der beschriebenen Anordnung mit Hülfe des Doppelspaths erhält, und wählt die Einfallsebene der Hinterfläche des Prismas mit der einen der Polarisationssebenen der beiden Bilder zusammenfallend, so lässt sich aus dem Verhältniss der Intensität, mit welcher in beiden Bildern bei der Totalreflexion Fluorescenz erregt wird, auf die Wirkungsweise der stehenden Wellen schliessen, und zwar nach folgender Ueberlegung:

Nehmen wir der Einfachheit halber an, das Licht fiele im Innern des Prismas unter  $45^\circ$  auf seine Hinterfläche, und es wäre der Brechungsexponent der dünnen Gelatinehaut dem des Prismas gleich, sodass auch in dieser durch Reflexion zwei senkrecht sich kreuzende Wellenzüge für jeden der beiden vom Ocularspalt gebildeten Lichtstreifen sich fortpflanzen. Setzt man voraus, dass ein Maximum von Fluorescenzwirkung eintritt im Schwingungsbauche einer gewissen Vectorgrösse, die infolge der Lichtbewegung periodische Aenderungen erleidet,

1) Diese Erscheinung, welche auch bei dickeren Häutchen vorhanden ist, kann daher zur Construction eines fluorescirenden Oculars benutzt werden, wenn man man mit Hülfe desselben die Fluorescenzwirkungen verschiedener Spectralbereiche bei directer Durchsicht studiren will. Abgesehen von der Verstärkung der Fluorescenz durch Totalreflexion ist die letztere noch deshalb nützlich, weil sie alles Licht, welches nicht Fluorescenz hervorruft, völlig vom Auge des Beobachters abschneidet.



so wird die Intensität der Fluorescenz in demjenigen Lichtstreifen, in welchem jener Vector parallel zur Einfallsebene gerichtet ist, proportional der doppelten Summe des Quadrates der Amplitude des betreffenden Lichtvectors sein: in demjenigen Lichtstreifen indessen, in welchem der Vector senkrecht zur Einfallsebene schwingt, ist die Intensität der Fluorescenz proportional dem vierfachen Quadrat der Amplitude des Vectors oder gleich Null, je nachdem für denselben bei der Totalreflexion an der reflectirenden Fläche ein Schwingungsbauch oder Schwingungsknoten liegt. Dabei ist abgesehen von Phasenänderungen, welche durch Totalreflexion im allgemeinen herbeigeführt werden, welche aber beliebig klein gemacht werden können, wenn man den Einfallswinkel des Lichtes im Prisma genügend nahe am Grenzwinkel der Totalreflexion wählt.

Nun liegt aber für den zuletzt genannten Lichtvector an der totalreflectirenden Fläche selbst ein Schwingungsbauch, wie dies sowohl die Reflexionsformeln der Fresnel'schen als auch der Neumann'schen Theorie zeigen, und um einen der in jenen Formeln auftretenden Lichtvectors muss es sich hier handeln. — Es folgt daher, dass, wenn der Einfallswinkel  $45^\circ$  genügend nahe am Grenzwinkel der Totalreflexion liegt, einer der beiden Fluorescenzstreifen auf der Hypotenusenfläche des Prismas die doppelte Helligkeit haben muss als der andere, und zwar derjenige, dessen Lichtvector (im obigen Sinne) senkrecht zur Einfallsebene schwingt.

Dies Resultat haben wir durch die Beobachtung bestätigen können. Wenn man ein Glasprisma, welches einen niederen Brechungsexponenten besass, sodass der Grenzwinkel der Totalreflexion nicht sehr von  $45^\circ$  verschieden war, gegen das einfallende Licht allmählich so drehte, dass an der Hypotenusenfläche des Prismas, welches mit einer dünnen fluorescirenden Haut überzogen war, zunächst keine Totalreflexion und dann solche eintrat, so war für letztere Stellungen des Prismas die Fluorescenz in demjenigen der beiden Lichtstreifen die hellere, für welchen die Polarisationssebene mit der Einfallsebene zusammenfiel. Dies Resultat wurde erhalten, sowohl wenn die Einfallsebene der Hypotenusenfläche horizontal, wie wenn sie vertical stand. — Von quantitativen Messungen der Helligkeit der Fluorescenz konnte bei der beschriebenen

Anordnung nicht die Rede sein. Denn das einfallende Licht war nicht genügend parallel, da es zuletzt durch eine Linse von kurzer Brennweite gegangen war, und die absoluten Phasenänderungen durch Totalreflexion variiren sehr schnell mit dem Einfallswinkel. Auch hätte, weil der Einfallswinkel nicht genau  $45^\circ$  war, eine kleine Correction an dem Helligkeitsverhältniss der beiden Fluoreszenzbilder angebracht werden müssen.

Jedenfalls stand aber diese Beobachtung qualitativ im Einklang mit den bisherigen, *dass nämlich der Lichtvector, in dessen Schwingungsbauche das Maximum der Fluorescenz liegt, senkrecht zur Polarisationssebene schwingt*. Ausserdem bietet letztere Beobachtung einen Fingerzeig, wie man vielleicht die Wirkungsweise stehender Wellen bei anderen lichtempfindlichen Phänomenen, wie z. B. beim Electricitätsverlust durch Bestrahlung, oder bei den Becquerel'schen Strömen untersuchen kann.

Was übrigens die eingangs erwähnten anderen zur Untersuchung der Wirkung stehender Wellen geeigneten Phänomene anlangt, so haben wir bisher betreffs der Becquerel'schen Ströme nur vorläufige Messungen gemacht, welche uns bewiesen, dass diese Beobachtungen mit Schwierigkeiten verknüpft sein werden, wenn man zu zuverlässigen Resultaten gelangen will. Dieselben liegen einerseits daran, dass die kleinste Erschütterung schon merklich die electromotorische Kraft einer lichtempfindlichen Zelle verändert, und andererseits daran, dass das Licht in gewissen Bereichen des Spectrums, welche je nach der Beschaffenheit der angewandten lichtempfindlichen Electroden (Silber, Jodsilber, Chlorsilber, Bromsilber, auch je nachdem sie einmal auf hohe Temperatur gebracht sind, oder nicht) verschieden sind, sensibilatorisch wirkt für ein gewisses anderes Spectralbereich, dass aber nach einmaligen Belichten der Electrode mit letzterem seine Lichtempfindlichkeit wieder verloren geht, sie aber durch Bestrahlung mit dem sensibilatorischen Theile des Spectrums wieder gewonnen werden kann.

Bei Vorversuchen, welche wir behufs bolometrischer Prüfung der Wärmewirkungen stehenden Lichtwellen anstellten, stiessen wir insofern auf Schwierigkeiten, als dünnes auf Glas niedergeschlagenes Silber oder auf Glas aufgeklebtes Blattgold ein mit der Temperatur sehr wenig und dabei unregelmässig

variirendes Leitungsvermögen aufwiesen; Gelatinhäute von der erforderlichen Dünne leiteten auch bei reichlichem Zusatz guter Electrolyte überhaupt nicht nachweisbar, sobald sie eingetrocknet waren, während sie nach schwachem Anhauchen infolge rascher Verdunstung eine sehr inconstante Leitfähigkeit besaßen. Wegen des unvergleichlich viel grösseren Temperaturkoefficienten würden sich natürlich Leiter zweiter Klasse besonders empfehlen. — Es ist in gewisser Weise plausibel, dass die Wärmewirkung stehender Wellen an denselben Stellen liegt, wie ihre Fluorescenzwirkung. Denn man kann die Erwärmung eines Körpers durch Lichtstrahlen als eine Art Fluorescenz auffassen, indem die Lichtstrahlen absorbirt werden und der Körper Strahlen grösserer Wellenlänge wieder aussendet. Bei der wirklichen Fluorescenz fallen diese in den sichtbaren Theil des Spectrums, bei der Erwärmung in den unsichtbaren, ultrarother. *Aus dem angeführten Grunde halten wir es für wahrscheinlich, dass die Wärmewirkungen stehender Lichtwellen mit den Fluorescenzwirkungen (und den photographischen) zusammenfallen.*

Wir versuchten auch, die Erscheinung der Diffusion des Lichtes an unregelmässigen Partikelchen zum Studium stehender Wellen zu verwerthen. Es scheinen aber bei diesem Phänomen nicht gegeneinander gerichtete Wellenzüge in gegenseitigen Einfluss gesetzt zu werden, sondern sie scheinen durch das alleinige Verhalten eines in einer Richtung (und zwar ins Auge des Beobachters) sich fortpflanzenden Wellenzuges bestimmt zu sein, gerade wie z. B. die Newton'schen Ringe im reflectirten Licht. — Man kann eine Fläche, welche das Licht diffundirt, durch Behauchen einer kalten Glasplatte herstellen. Legt man eine solche, sehr dünn behauchte, auf eine warme, so setzen sich die im direkten Licht gebildeten Newton'schen Interferenzstreifen (bei homogener Beleuchtung) weit fort in den Theil, von welchem directes Licht nicht mehr ins Auge reflectirt wird. Dreht man die Plattencombination um, sodass nur die Hinterfläche behaucht ist, so sind Interferenzstreifen im diffusen Licht nicht wahrnehmbar, sondern nur eine gleichmässige Helligkeit<sup>1)</sup>. — Ersetzt man die hintere (unbehauchte)

1) Diese Erscheinungen zeigen sich nur bald nach dem Aufeinanderlegen der Platten, da nach längerer Zeit sich ihre Temperaturen ausgleichen und Wassertröpfchen auf beiden Flächen haften.

Glasplatte durch einen angewärmten Silberspiegel, so werden die Interferenzstreifen im diffusen Licht nicht deutlicher, sondern undeutlicher als vordem; dies zeigt zur Genüge, dass nicht das Verhalten stehender Wellen bei dieser Erscheinung massgebend ist, und dass die Lage der Interferenzstreifen denselben Gesetzen unterworfen ist, wie die Lage der im direct reflectirten Lichte sichtbaren Newton'schen Streifen. Aus letzterem kann man ja aber bekanntlich nicht eine Entscheidung dafür treffen, welcher Lichtvector für sie massgebend ist, wenn man unter dem Worte „massgebend“ versteht, dass bei stehender Wellenbewegung der betreffende Lichtvector im Schwingungsbauche ein Maximum der Wirkung besitzen soll.

Göttingen, December 1891.

**V. Ueber die galvanische Polarisation an kleinen Electroden; von K. R. Koch und A. Wüllner.**

(Hierzu Tafel VI, Fig. 12–21.)

1. Schon vor längerer Zeit sind von Buff<sup>1)</sup> an Platindraht-Electroden in verdünnter Schwefelsäure bei grosser Stromdichtigkeit Polarisationen beobachtet worden, welche erheblich grösser waren als die, welche an Platten von grösserer Oberfläche also bei kleiner Stromdichtigkeit bekannt waren. Diese Resultate erhielt bekanntlich Buff nach der Methode, dass er in dem Stromkreise, in welchem sich seine Zersetzungszelle befand, die verschiedenen Stromstärken mass, die bei Anwendung von verschiedenen grossen electromotorischen Kräften erzeugt wurden. Vor Kurzem sind in unmittelbarer Folge zwei Untersuchungen über denselben Gegenstand veröffentlicht — von den Hrn. Fromme<sup>2)</sup> und Richarz<sup>3)</sup> — die zu entgegengesetzten Resultaten führen. Hr. Fromme sieht in seinen neueren Versuchen eine Bestätigung der Schlüsse, zu denen vor ihm Buff und — in einer früheren Untersuchung<sup>4)</sup> — auch er selbst gelangt war, dass nämlich an kleinen Electroden, aber bei grosser Stromdichte, starke Polarisationen auftreten. Die von Hrn. Fromme angewandte Methode war die Buff'sche der Strommessungen. Hr. Richarz dagegen kommt zu dem Schlusse, dass sich die Polarisation mit der Dichte des Stromes nicht ändere, dass dagegen der Widerstand der Electrolyten ein veränderlicher sei.

Die Einwürfe, die Hr. Richarz gegen die Buff'sche Methode erhebt, sind ohne Zweifel berechtigt, sobald man annimmt, dass der Widerstand des Electrolyten veränderlich ist. In dem Falle können Strommessungen nicht zum Ziele führen, da wenn die Polarisation und der Widerstand mit der Strom-

1) Buff, Pogg. Ann. **130**. p. 341. 1867.

2) Fromme, Wied. Ann. **39**. p. 187. 1890.

3) Richarz, Wied. Ann. **39**. p. 67 u. 201, 1890.

4) Fromme, Wied. Ann. **33**. p. 80. 1888.

stärke variabel sind, die Ohm'sche Gleichung zwei Unbekannte enthält, und jede Beobachtung, wenn durch die Zersetzungszelle ein Strom von anderer Intensität fliesst, zwei neue Unbekannte liefert. Hr. Richarz wendet desshalb bei seinen Untersuchungen eine andere Methode an; er misst die E. M. K. der Polarisation nach der Fechner'schen Methode, nachdem er in den Stromkreis einen sehr grossen Widerstand eingeschaltet hat, und berechnet dann den Widerstand der Zersetzungszelle aus der Stromstärke in dem primären Stromkreise, indem er die gemessene Polarisation in die Ohm'sche Gleichung einsetzt. Wegen der Einzelheiten verweisen wir auf die Abhandlung des Hrn. Richarz. Gegen seine Methode möchten wir einwenden, dass er die Polarisation misst, nachdem der polarisirende Strom ganz erheblich geschwächt ist. Die notwendige Voraussetzung für die Zulässigkeit dieser Methode ist die, dass die Polarisation auch nach der Unterbrechung bez. nach der Schwächung des polarisirenden Stromes eine messbare Zeit constant ist, eine Voraussetzung, die nicht ohne weiteres für sehr kleine Electroden zuzugeben ist. Einige Beobachtungen, die wir gemacht haben, lassen das zum mindesten zweifelhaft erscheinen. Unsere Beobachtungsmethode bestand darin, dass wir die Potentialdifferenz zwischen den Electroden und den Flüssigkeiten, in denen sie standen in später genauer zu besprechender Weise direct electrometrisch bestimmten. Jede Aenderung der Stromstärke gibt sich, besonders bei kleinen Electroden, sofort auch an der Nadel des Electrometers zu erkennen. Selbst wenn ein Commutator, welcher in den Stromkreis eingeschaltet war, um am Galvanometer den Strom zu commutiren, schnell umgelegt wurde, zeigte sich bei kurzen Drahtelectroden sofort eine Zuckung an der Electrometernadel. Es ist demnach wenigstens möglich, dass Hr. Richarz nur die seinen starkgeschwächten Strömen entsprechende Polarisation gemessen hat.

Hr. Richarz gibt indessen den beobachteten Erscheinungen nicht nur eine andere Deutung wie die früheren Beobachter, sondern seine Resultate stehen auch mit den früheren Beobachtungen in einem thatsächlichen Widerspruch. Hr. Fromme findet unter Annahme eines constanten Widerstandes ein Wachsen der Polarisation mit zunehmender Stromstärke

d. h. bei zunehmender electromotorischer Kraft wächst die Stromstärke langsamer als es einem constanten Werthe der Polarisation entspricht; Hr. Richarz dagegen findet unter der Annahme einer constanten Polarisation mit wachsender electromotorischer Kraft einen abnehmenden Widerstand in der Zersetzungszelle d. h. also der Strom wächst mit zunehmender E. M. K. so, wie wenn bei constantem Widerstande die Polarisation abnähme.

2. Wir haben deshalb, um eine Aufklärung über diese Frage zu erhalten, auf anderem Wege die Polarisation während des Durchganges des Stromes gemessen, indem wir unter gleichzeitiger Bestimmung der Stromstärke ( $J$ ) sowie der Potentialdifferenz ( $D$ ) der Electroden, die Polarisation ( $p$ ) an den beiden Electroden electrometrisch maassen; hieraus konnte dann noch der Widerstand ( $W$ ) in der Zersetzungszelle durch die bekannte Beziehung

$$\frac{D - p}{J} = W$$

bestimmt werden. Zur electrometrischen Messung der Polarisation an den einzelnen Electroden wandten wir mit nur geringen Abänderungen die Methode von Beetz an.

Nach dieser Methode bringt man die Electroden in getrennte Gefässe  $a$  und  $k$ . (Fig. 12, Taf. VI), welche durch einen Heber mit einander verbunden sind, der die gleiche Flüssigkeit enthält wie die Gefässe; die beiden Gefässe mit dem Heber bilden somit die Zersetzungszelle. In der Nähe der Gefässe  $a$  und  $k$  befinden sich zwei die gleiche Flüssigkeit enthaltende Bechergläser, ( $c$ ) und ( $d$ ) von denen ( $c$ ) mit ( $a$ ), ( $d$ ) mit ( $k$ ) durch Heber verbunden sind, welche ebenfalls die gleiche Flüssigkeit enthalten. Neben ( $c$ ) und ( $d$ ) ist das ebenfalls mit der gleichen Flüssigkeit gefüllte Becherglas ( $e$ ) aufgestellt. Dieses kann durch einen umlegbaren, auch mit der Flüssigkeit der Zersetzungszelle gefüllten Heber entweder mit ( $c$ ) oder mit ( $d$ ) in leitende Verbindung gebracht werden. In ( $e$ ) befindet sich ein Streifen desselben Metalls wie das der Electroden; derselbe ist durch einen Draht mit dem Elektrometer verbunden.

Bringt man eine der Electroden etwa ( $a$ ) mit der Erde in leitende Verbindung, während der in ( $e$ ) mündende Heber



in das betreffende Glas, in diesem Falle in (c) eingesetzt ist, so zeigt das Electrometer die Potentialdifferenz an, welche zwischen den Metallen in (a) und in (e) vorhanden ist. Sind aber die Metalle dieselben und die Flüssigkeiten in allen Gefässen gleich, so zeigt das Electrometer keine Ablenkung. Dieser Zustand liess sich bei einiger Sorgfalt stets herstellen, bevor der Strom durch die Zersetzungszelle geschlossen wurde. Geht ein Strom durch die Zelle, so bedeckt sich jede der Electroden mit irgend einer Schicht, die eine electriche Differenz, eine der electromotorischen Kraft des Stromes entgegengesetzt gerichtete E. M. K. hervorruft und die vielleicht auch, als eine schlecht leitende Schicht, einen gewissen Uebergangswiderstand bewirkt, sodass zwischen der zur Erde abgeleiteten Electrode und der Flüssigkeit ein Potentialsprung stattfindet, den wir als Polarisation an der betreffenden Electrode bezeichnen. Die Summe der electromotorischen Gegenkräfte und der etwa vorhandenen Uebergangswiderstände an den beiden Electroden nennen wir die Polarisation. Vielleicht tritt hinzu noch eine durch den Strom bewirkte electriche Differenz der Flüssigkeiten im Anoden- und Kathoden-Gefäss, die zu der angegebenen Summe hinzugefügt werden muss, um die Gesamtpolarisation zu erhalten.

Diese Grössen messen wir, wenn wir während des Stromdurchganges die Potentialdifferenzen zwischen den zur Erde abgeleiteten Electroden (je einzeln gemessen) und dem mit dem Electrometer verbundenen Metall im Glase (e) bestimmen, wie man unmittelbar sieht, wenn man die einzelnen Glieder dieser Differenzen zusammenstellt. Wir setzen voraus, das Metall (*M*) des Gefässes (e) sei mit einem Quadrantenpaar des Electrometers verbunden, während das andere Quadrantenpaar ebenso wie die betreffende Electrode zur Erde abgeleitet ist. Bezeichnen wir die Anode mit A, die Flüssigkeit im Anodengefäss mit  $F_a$ , die in den Gläsern (c) und (e) mit  $F_1$ ,  $F_2$ , so ist in der gewöhnlichen Bezeichnungsweise electriche Differenzen das Potential des mit M verbundenen Quadrantenpaares, wenn A zur Erde abgeleitet ist und kein Strom die Flüssigkeit durchsetzt.

$$A | T + F_a | A + F_1 | F_a + F_2 | F_1 + M | F_2 + El | M$$

wenn  $A|T$  die Differenz zwischen Anode und Erde,  $El|M$  die zwischen den Quadranten des Electrometers und  $M$  bedeutet. Ist  $A = M$ , so ist  $El|M + A|T = El|T$ , d. h. gleich der Potentialdifferenz des zweiten Quadrantenpaares gegen die Erde, wir messen demnach am Electrometer die Potentialdifferenz

$$F_a|A + F_1|F_a + F_2|F_1 + M|F_2,$$

dieselbe ist, wenn  $A = M$ ,  $F_a = F_1 = F_2$  ist, gleich Null.

Geht der Strom durch die Flüssigkeit, so bedeckt sich  $A$  mit irgend einer Schicht  $S_a$ . Nehmen wir an, in dem Gefässe  $a$  und ebenso in  $k$  entstände durch den Strom kein Potentialgefälle — wir werden nachweisen, dass bei unserer Anordnung kein merkliches entsteht — es werde aber infolge der electrischen Prozesse die Flüssigkeit  $F_a$  in electrischer Beziehung in  $F_a^1$  verwandelt, so wird jetzt das durch electrische Erregungen im Electrometer erzeugte Potential:

$$S_a|A + F_a^1|S_a + F_1|F_a^1 + F_2|F_1 + M|F_2.$$

Setzen wir

$$S_a|A + F_a^1|S_a + F_1|F_a^1 = \pi_a + F_a|A + F_1|F_a$$

so wird das Potential infolge der electrischen Differenzen gleich

$$\pi_a + F_a|A + F_1|F_a + F_2|F_1 + M|F_2 = \pi_a$$

da nach den vorherigen Bestimmungen die Summe der neben  $\pi_a$  auf der linken Seite stehenden Glieder gleich null ist. Ist neben diesen electrischen Differenzen noch ein Uebergangswiderstand an der Anode vorhanden, dessen Grösse gleich  $u_a$  ist, so entspricht demselben bei der Stromstärke  $i$  ein Potentialsprung —  $i u_a$ , da die Flüssigkeit ein um diese Grösse kleineres Potential haben muss, wenn der Strom den Uebergangswiderstand überwinden soll.

Der im Electrometer gemessene Werth des Potentials ist demnach in dem Falle  $\pi_a - i u_a$ .

Wird statt der Anode die Kathode abgeleitet, so ist das im Electrometer beobachtete Potential, wenn wir alles, was sich auf die Kathode bezieht mit dem Index  $k$  versehen und die Kathode mit  $K$  bezeichnen.

$$S_k|K + F_k^1|S_k + F_1|F_k^1 + F_2|F_1 + M|F_2.$$

oder, wenn wir setzen:

$$S_k|K + F_k^1|S_k + F_1|F_k^1 = \pi_k + F_k|K + F_1|F_k.$$

so ist das durch die electromotorischen Kräfte bewirkte Potential gleich  $\pi_k$ ; tritt ein Uebergangswiderstand  $u_k$  hinzu, so wird das Potential  $\pi_k + i u_k$  da in der Flüssigkeit das um den Werth  $i u_k$  höhere Potential sein muss, als auf der Kathode, wenn der Strom  $i$  diesen Uebergangswiderstand überwinden soll.

Wird die Kathode abgeleitet und die Anode mit dem Electrometer verbunden, so ist unter der wohl nicht anzuzweifelnden Voraussetzung, dass die Flüssigkeit in dem Heber, welcher das Kathoden- und Anodengefäss verbindet, ungeändert also gleich  $F_1$  sei, und wenn wir den Widerstand des Electrolyten mit  $W$  bezeichnen, das gemessene Potential der Anode

$$S_k | K + i u_k + F_k^1 | S_k + F_1 | F_k^1 + F_a^1 | F_1 + S_a | F_a^1 \\ + A | S_a + i u_a + i W = D$$

oder

$$\pi_k + i u_k - \pi_a + i u_a + i W = D$$

oder setzen wir

$$\pi_k + i u_k = p_k, \quad \pi_a - i u_a = p_a$$

$$p_k - p_a + i W = D$$

und man erkennt, dass

$$p_k - p_a = p = \pi_k - \pi_a + i(u_k + u_a)$$

die gesammte Polarisirung der Electroden ist. Wir erhalten also die Gesammtpolarisation aus den beiden ersten Messungen des im Electrometer vorhandenen Potentials, wenn das Metall im Gefäss  $e$  mit dem Electrometer verbunden und das einmal die Anode, das anderemal die Kathode zur Erde abgeleitet ist. Die Messung von  $D$  und der Stromstärke  $i$  gibt uns den Widerstand des Electrolyten

$$W = \frac{D - p}{i}.$$

Wir bemerken, dass der so gemessene Widerstand des Electrolyten nicht der von Hrn. Richarz gemessene ist, indem letzterer etwaige Uebergangswiderstände mit einschliesst.

3. Wir untersuchten zunächst die Polarisirung an Platinoberflächen verschiedener Grösse in Schwefelsäure verschiedener Concentration. Die Anordnung unserer Versuche im einzelnen war folgende. Als Gefässe zur Aufnahme der Electroden dienten zwei abgesprengte obere Hälften von Glasflaschen von 16 cm Durchmesser, mit geschliffenem Hals,  $A$  und  $B$ , Fig. 13.

In die Hälse waren die Enden eines U-Rohres von 2,5 cm Durchmesser und 50 cm ganzer Länge eingeschliffen. Es entstand so ein U, dessen Schenkel oben die Gefässe trugen, in welche die Electroden, die Anode *a* in *A*, die Kathode *k* in *B* eingesetzt wurden. Der ganze Apparat stand in einem grösserem Gefässe von Blech, das mit Eis gefüllt wurde, um die Temperatur der Flüssigkeit constant zu halten. An der Mitte des horizontalen Theiles des U war ein Rohr angeschmolzen, Ia, Fig. 13, in welches ein Thermometer eingesenkt war, um die Temperatur der Flüssigkeit zu controliren. Es gelang, solange nicht zu starke Ströme angewandt wurden, die Temperatur der Flüssigkeit nahezu constant auf 0° zu erhalten, nur bei Strömen über 0,5 Amp. stieg die Temperatur um einige Grade. Neben dem Blechgefässe in gleicher Höhe mit den Gefässen *A* und *B* standen auf einer Paraffinplatte zwei Bechergläser *C* und *D*, Fig. 14, welche wie alle Gefässe und Heber mit derselben Flüssigkeit gefüllt waren, die sich in den Electrodengefässen *A* und *B* befand. Die leitende Verbindung von *A* und *C* einerseits, *B* und *D* andererseits, wurde durch die Heber II, Fig. 14, vermittelt, welche von einem oberhalb des Apparates befestigten Holzstabe getragen wurden. Die Heber waren, wie auch der Heber I, an ihren Enden mit Pergamentpapier verschlossen. Hinter den beiden Bechergläsern *C* und *D* befand sich ein drittes Becherglas, welches durch den umlegbaren Heber III entweder mit dem Gefässe *C* oder mit *D* leitend verbunden werden konnte. In dem Gefässe *E* war ein Metallblech *m*, von gleichem Metall wie Anode und Kathode in die Flüssigkeit eingetaucht, welches durch einen isolirten Draht mit dem Electrometer verbunden war.

Der Strom wurde von einer Batterie Grove'scher Elemente bis zu 50 geliefert. In den Stromkreis war ein Rheochord, bis zu 1000 Siem.-Einh., *W* eingeschaltet und ausserdem ein Siemens'scher Widerstandskasten *N*. Zu letzterem befand sich im Nebenschluss ein Telephon, um etwaige Discontinuitäten des Stromes zu erkennen; ausserdem war in den Stromkreis ein auf absolutes Maass geaichtes Galvanometer eingeschaltet, dessen Empfindlichkeit durch einen Nebenschluss in weiten Grenzen geändert werden konnte.

Die Aichung wurde für jede Empfindlichkeit gesondert vorgenommen. Ein vor dem Galvanometer passend eingeschalteter Commutator gestattete, im Galvanometer den Strom umzukehren, ohne dass die Richtung des Stromes in dem übrigen Stromkreise geändert wurde.

Zu den Versuchen über die Polarisation des Platins in verdünnter Schwefelsäure wurden Platinplatten oder Drähte benutzt. Letztere hatten einen Durchmesser von 0,01 cm. Um Drähte von ganz bestimmter Länge als Electroden benutzen zu können, werden die Drähte in Uförmige Glasröhren eingeschmolzen, welche mit Quecksilber gefüllt waren, sodass sie durch Eintauchen der Zuleitungsdrähte in das Quecksilber den Strom zugeleitet erhielten. Die Drähte ragten, wie Fig. 13 und noch deutlicher Fig. 13a zeigt, aus dem kürzeren Schenkel des U nach oben hervor. Da die Drähte ganz in die Flüssigkeit eintauchten, war die Länge der Electroden genau bestimmt<sup>1)</sup>, was wegen des capillaren Ansteigens der Flüssigkeit nicht der Fall gewesen wäre, wenn wir einfach die Drähte von oben in die Flüssigkeit getaucht hätten. Ausserdem bot diese Anordnung den Vortheil, dass die an den Electroden entwickelten Gase leichter entweichen konnten. Das zu den Messungen der Potentialdifferenzen zwischen der Anode, bez. der Kathode und den Flüssigkeiten, sowie der Potentialdifferenz  $D$  zwischen den Electroden benutzte Quadrant-Electrometer war ein solches Mascart'scher Form. Es wurde entweder die Nadel desselben durch eine Zn-Cu-Mg  $\text{SO}_4$ -Batterie geladen, während das zu messende Potential dem einen Quadrantenpaar zugeführt wurde, oder es wurden die beiden Quadrantenpaare durch 20 oder 10 solcher Elemente auf entgegengesetzt gleiches Potential geladen und das zu messende Potential der Nadel mitgetheilt. Ein passend angebrachtes, aus einer Paraffinplatte hergestelltes Schaltbret liess diese verschiedenen Schaltungsweisen in bequemer Weise vornehmen; ebenso gestattete dasselbe bei der ersteren Schaltungsweise die Nadel nach Belieben positiv oder negativ zu laden und bei der zweiten Schaltungsweise die Ladung der Quadranten

1) Auf einen Umstand, der auch bei dieser Anordnung die Genauigkeit der Längenbestimmungen etwas beeinträchtigt hat, wird in § 8 hingewiesen.

zu vertauschen. Ein zweites in der Nähe des Beobachters befindliches Schaltbret gestattete bei der ersten Schaltung, das zu messende Potential beliebig dem einen oder anderen Quadrantenpaare zuzuführen.

Diese verschiedenen Ladungsweisen wurden bei allen Messungen vorgenommen, um in allen Fällen die Ablenkungen der Electrometernadel nach beiden Seiten zu beobachten.

Es konnten auf diese Weise, je nach der Ladungsweise, mit demselben Electrometer kleine und grosse Potentiale bis zu 90 und mehr Volts gemessen werden.

Die Scalen und Fernrohre waren etwa 4 m sowohl vom Galvanometer als Electrometer entfernt.

Durch eine Normalbatterie von sechs hohen Daniells, in der Form, in welcher dieselben von Hrn. Nahrwoldt<sup>1)</sup> beschrieben worden sind, deren electromotorische Kraft in absolutem Maasse von uns bestimmt war, wurde täglich das Electrometer vor jeder Messungsreihe geachtet.

4. Wir hoben vorhin schon hervor, dass die wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit unserer Methode die sei, dass in den Electrodengefässen kein erhebliches Potentialgefälle vorhanden sei, da sonst in den gemessenen Werthen  $p_a$  und  $p_k$  auch dieses enthalten wäre, wir also nicht die Polarisationen allein erhalten hätten. In mehrfachen Versuchsreihen überzeugten wir uns, dass diese Voraussetzung zutrifft. Wäre ein erhebliches Potentialgefälle vorhanden, so müssten sich die Werthe  $p_a$  und  $p_k$  durch eine Ortsänderung des Hebers II in den Electrodengefässen  $A$  und  $B$  ändern, so zwar, dass mit grösserem Abstände der Mündung des Abnehmehebers von den Electroden die Werthe von  $p_a$  und  $p_k$  grösser werden müssten. Folgende Tabelle zeigt, dass ein solcher Zusammenhang zwischen den Werthen und dem Abstände der Electroden vom Heber nicht vorhanden ist. Die Versuche wurden angestellt mit sehr kurzen Drahtelectroden in 1 procent. Schwefelsäure. In der Tabelle sind unter  $A_1$  die Abstände des Hebers von der Anode, unter  $A_2$  jene von der Kathode unter  $p_a$  die Polarisation an der Anode, in der angegebenen Weise gemessen in Volts unter  $p_k$  die Polarisation der Ka-

1) Nahrwoldt, Wied. Ann. 5. p. 467. 1878.

thode, unter  $i$  die Stromstärken in Amp., unter  $D$  die Potentialdifferenz in Volt zwischen Anode und Kathode angegeben.

Tabelle 1.

$A_1$	$p_a$	$A_2$	$p_k$	$i$	$D$
6 cm <sup>1)</sup>	16,8	6 cm <sup>1)</sup>	9,95	0,0387	36,3
6 „ <sup>2)</sup>	15,6	0,5 „	10,2	0,0396	35,8
0,5 „	15,6	0,5 „	10,2	0,0396	35,8
0,5 „	15,6	6 „ <sup>2)</sup>	10,2	0,0396	35,8
0,5 „	14,9	15 „ <sup>2)</sup>	10,1	0,0396	35,8

In etwas anderer Anordnung erhält man das gleiche Resultat. Während ein Strom von 0,2 Amp. durch eine andere Schwefelsäurelösung ging, wurde die zur Erde abgeleitete Anode mit dem Verschlusspapier des Hebers II zur Berührung gebracht und für  $p_a$  der Werth 3,09 gefunden. Es wurde dann die Anode in dem Gefässe  $A$  umhergeführt, gehoben, gesenkt, auf die grösstmögliche Entfernung gebracht, während einer von uns die Nadel des Electrometers beobachtete. Es zeigte sich, dass die Nadel nur ganz geringe unregelmässige Schwankungen vollführte; im Beobachtungstagebuch steht vermerkt, die Nadel verlegte sich bei einer Ablenkung von 250 Scalentheilen nicht um drei Theilstriche.

Einen weiteren Beweis gab folgende Versuchsreihe. An eine Platinplatte war ein Platindraht angeschweisst von 0,1 mm Durchmesser und etwa 6 mm Länge. Das Blech war an einem mit einer Mikrometerschraube in verticaler Richtung verschiebbaren Schlitten befestigt, sodass man kürzere oder längere Stücke des Drahtes oder auch des Blechs in die Flüssigkeit eintauchen konnte. Man konnte das so vorgerichtete Blech als Anode oder Kathode gebrauchen, während in dem anderen Electrodengefäss als Electrode eine Platinplatte benutzt wurde. Wurde der Draht nur eben eingetaucht, so war der Strom schwach, mit tieferem Einsenken nahm derselbe an Stärke zu. Da Heber und Draht stets in demselben Abstände sich befanden, hätte, im Falle im Electrodengefäss ein

1) Abstand seitlich 6 cm rechtwinklig zur Verbindungslinie  $aIk$ .

2) Abstand 6 cm hinter den Electroden, also in der verlängerten Verbindungslinie  $aIk$ .



erhebliches Potentialgefälle vorhanden gewesen wäre, mit wachsender Stromstärke ein Wachsen der gemessenen Werthe  $p_a$  bez.  $p_k$  eintreten müssen; es zeigte sich das Gegentheil, wie nachfolgende Tabelle zeigt. In derselben ist unter  $T$  die Tiefe, bis zu welcher der Draht, in der ersten Hälfte als Anode, in der zweiten als Kathode, eingesenkt war, angegeben. Das Zeichen  $\times$  neben diesen Angaben bedeutet, dass die betreffende Polarisation schwankte und dass die betreffenden Werthe von  $p$  Mittelwerthe sind, die mit einiger Unsicherheit behaftet sind. Unter  $p_a$  und  $p_k$  sind die Polarisationen der Anode und Kathode, unter  $D$  die Potentialdifferenz der Electroden, unter  $i$  die Stromstärke, unter  $D - p$  die Differenz zwischen  $D$  und  $p_a + p_k$  und unter  $W$  der sich aus den beiden letzten Spalten ergebende Widerstand des Electrolyten aufgeführt. Die Zersetzungszelle stand nicht in Eis, bei den letzten beiden Versuchen war die Temperatur im Heber I erheblich (auf 25°) gestiegen.

Tabelle 2.

$T$	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$D$ (Volt)	$i$ Amp.	$D-p$ (Volt)	$W$ (Ohm)	
Anode	1 mm $\times$	4,71	1,29	8,18	0,119	2,18	18,2
	2 "	4,01	1,45	8,08	0,148	2,61	17,6
	3 "	3,63	1,48	8,02	0,167	2,90	17,4
	5 "	3,21	1,49	7,95	0,186	3,24	17,5
	Kante	2,19	1,52	7,76	0,234	4,04	17,3
Kathode	Berührg. $\times$	1,30	6,23	8,72	0,071	1,19	16,6
	1 mm $\times$	1,37	4,88	8,35	0,121	2,10	17,3
	2 "	1,39	3,87	8,14	0,168	2,88	17,1
	3 "	1,41	3,52	8,13	0,183	3,21	17,4
	5 "	1,42	3,02	8,01	0,204	3,58	17,5
	Kante	1,46	2,02	7,82	0,258	4,35	16,9
	Platte	1,49	1,43	7,72	0,289	4,88	16,6

Aus allen diesen Beobachtungen glauben wir den Schluss ziehen zu dürfen, dass die gemessenen Werthe von  $p_a$  und  $p_k$  in der That den Potentialsprung zwischen den Electroden und den angrenzenden Flüssigkeiten geben, also das, was man stets als die Polarisation der Electroden bezeichnet hat.

5. Die Messungen erstreckten sich über drei Spitzenpaare, Drähte von etwa 0,5 mm, 3 mm und 5 mm Länge und 0,1 mm Durchmesser, deren Oberflächen also etwa 0,16, 0,95, 1,58 qmm betrugen und Platten von ungefähr 500 qmm Oberfläche. Je

eine Spitze jedes Paares wurde an einer Siegellackstange befestigt, sodass die drei Spitzen sich unmittelbar nebeneinander befanden. Die eine der Siegellackstangen wurde mit *A*, die andere mit *B* bezeichnet, und so auch die je drei Spitzen an *A* mit Spitzen *A*, diejenigen an *B* als Spitzen *B* bezeichnet. Da die Spitzen eines Paares nicht genau von gleicher Länge waren, was sich schon deshalb nicht erreichen liess, da die Einschmelzung der Spitzen in die Glasröhren nicht ganz gleichmässig war, wurden sowohl die Spitzen *A* als auch *B* einmal als Anoden und dann als Kathoden benutzt. Als Electrolyten wurden verwandt 1procent., 10procent., 20procent., 30procent., 42procent. Schwefelsäurelösungen. Die Spitzen mussten für jede Lösung erneuert werden, da, wie wir sehen werden, dieselben bei den letzten Versuchen jeder Reihe bei ihrer Benutzung als Anoden zerstört wurden; aus dem Grunde sind die Längen der bei den verschiedenen Reihen gleichnamigen Spitzen nicht absolut gleich.

In nachfolgenden Tabellen sind unsere Beobachtungen zusammengestellt. Unter *p* befindet sich die Gesamtpolarisation  $p = p_k - p_a$ , bez., da in den Spalten  $p_a$  die Werthe der Sauerstoffpolarisation mit positivem Vorzeichen angegeben sind, ist *p* die Summe der unter  $p_a$  und  $p_k$  angegebenen Werthe, die Spalte  $p_a/p$  enthält den Antheil der Sauerstoffpolarisation an der Gesamtpolarisation, unter *D* ist die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode angeführt, die Werthe von *D* und *p* in Volts, unter *i* befinden sich die Stromstärken in Ampère, unter  $W = (D - p)/i$  der Widerstand in der Zersetzungszelle in Ohm. Schliesslich ist unter *p* ber. der nach den später anzugebenden Formeln berechnete Werth der Gesamtpolarisation angegeben.

## I.

Schwefelsäurelösung 1 Proc.  $H_2SO_4$  in 100 Lösung.

Es sind vier verschiedene Lösungen mit der Waage hergestellt, indem man zu der abgewogenen Wassermenge aus einer Bürette die Schwefelsäure zufließen liess. Die Lösungen sind, wie die Werthe von *W* zeigen, nicht ganz gleichartig geworden, die eine zeigt im Mittel  $W = 265$ , die anderen 275, die vierte etwa 288. Bei dem Werthe  $W = 248$ , der einigemale

in den Tabellen vorkommt, war die erste der vier Flüssigkeiten durch vorher benutzte stärkere Ströme, trotzdem alles in Eis stand, im Heber auf etwas über 3° C. erwärmt worden. Die in den einzelnen der nächsten vier Tabellen mitgetheilten Werthe sind mit diesen vier Flüssigkeiten erhalten, sodass in jeder Tabelle, wie die Werthe  $W$  zeigen, dieselben vorkommen.

Tabelle 3.

Spitzen 0,5 mm lang, Strom  $A \rightarrow B$ .

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber. 1	$p$ ber. 2
18,72	8,96	9,62	0,48	25,41	0,0251	273,1	18,80	18,83
19,47	9,14	10,32	0,47	26,40	0,0250	277,8	19,51	19,54
19,96	9,48	10,48	0,47	26,81	0,0250	273,9	19,80	19,82
25,69	11,50	14,19	0,45	35,40	0,0339	290,0	25,94	25,89
33,83	15,66	18,17	0,46	47,24	0,0500	268,1	34,41	34,25
36,62	16,83	19,79	0,46	50,62	0,0500	277,9	36,83	36,64
37,84	17,07	20,77	0,45	52,03	0,0500	283,8	37,84	37,63
46,31	21,33	24,98	0,46	63,94	0,0710	248,3	46,35	46,04
51,06	22,71	28,34	0,44	69,87	0,0661	284,5	—	—
53,83	24,01	29,81	0,45	73,70	0,0689	288,0	—	—
55,01	24,61	30,40	0,45	75,43	0,0707	288,0	—	—
56,29	24,71	31,58	0,44	78,02	0,0730	299,0	—	—
61,24	26,69	34,53	0,44	82,57	0,0755	283,0	—	—

Bei den letzten fünf Beobachtungen dieser Reihe tritt öfter schon das später zu besprechende „Umschlagen“ des Stromes ein, sodass die Beobachtungen unsicher sind.

Die Bezeichnung  $A \rightarrow B$  bedeutet, dass der positive Strom durch die Flüssigkeit von der Spitze  $A$  zur Spitze  $B$  floss dass also die Spitze  $A$  Anode, die Spitze  $B$  Kathode war.

Alle Werthe in dieser und den folgenden Tabellen sind ursprünglich auf eine weitere Stelle berechnet gewesen, dann aber in den Tabellen auf die gegebenen Werthe abgerundet.

Die beiden Spalten  $p$  ber. werden später besprochen.

Tabelle 4.

Spitzen 0,5 mm lang, Strom  $B \rightarrow A$ .

$p$	$p_a$	$p_k$	$\frac{p_a}{p}$	$D$	$i$	$W$	$p$ ber. 1	$p$ ber. 2
18,75	8,90	9,86	0,47	25,40	0,0251	265,0	18,79	18,97
32,88	15,56	17,37	0,47	—	0,0500	—	—	—
49,17	22,46	26,70	0,46	67,24	0,0713	252,2	48,65	48,72
51,24	22,77	28,46	0,44	71,19	0,0650	306,0	51,48	51,43
53,77	24,91	28,83	0,46	—	—	—	—	—
54,30	25,62	28,69	0,47	75,39	0,0808	260,9	54,49	54,51
56,43	26,62	29,81	0,47	77,44	0,0720	291,0	55,96	55,97
60,89	29,34	31,35	0,48	83,00	0,0761	293,0	59,94	59,93

In der Schaltung  $A \rightarrow B$  scheint der Antheil der Sauerstoffpolarisation an der Gesamtpolarisation mit dem Wachsen der letzteren etwas abzunehmen, in der zweiten Stellung  $B \rightarrow A$  scheint der Antheil ziemlich constant, nicht ganz die Hälfte der Gesamtpolarisation zu sein. Indess fand sich bei der ersten und zweiten Schwefelsäure in der Stellung  $B \rightarrow A$  bei grossen Werthen von  $p$  auch ein ganz anderes Verhältniss. So ergab sich in der ersten Lösung anschliessend an die in Tabelle 4 gegebenen Messungen  $p = 54,3$  Volt bei weiterer Verstärkung von  $D$  auf 81,92 Volt und  $i$  auf 0,090 Amp.

$$p = 58,26 \text{ Volt}, p_a = 30,45 \text{ Volt}, p_k = 27,81 \text{ Volt},$$

$$\text{also } \frac{p_a}{p} = 0,52.$$

Es wurde deshalb mit der zweiten Lösung eine Beobachtungsreihe durchgeführt, bei welcher nur  $p_a$  und  $p_k$  bei steigender Zahl von Elementen gemessen wurden. Die erste dieser Beobachtungen ist in Tabelle 4 mit  $p = 53,77$  angegeben, die Zahl der benutzten Elemente war 43. Als bei dieser Beobachtungsreihe der Strom längere Zeit geschlossen blieb, nahm die Sauerstoffpolarisation auf 28,61 zu, dagegen die Wasserstoffpolarisation auf 27,22 ab. Während bei der ersten Messung der Strom die Stärke 0,08 hatte, war er am Schlusse 0,086. Es ergab sich dann weiter

bei 44 Elementen	$p = 57,63$	$p_a = 30,44$	$p_k = 27,81$	$\frac{p_a}{p} = 0,523$	$i = 0,088$
„ 45 „	58,76	30,99	27,75	0,527	0,090
„ 46 „	61,63	33,59	28,15	0,545	0,091

Eine Vergrösserung der Elementenzahl liess keinen constanten Polarisationszustand mehr bestehen, schon bei 46 Elementen schwankte die Electrometernadel erheblich hin und her, es konnte aber noch eine Mittellage beobachtet werden, bei 47 Elementen war eine solche nicht mehr anzugeben. Es trat eben zeitweise das vorhin schon erwähnte, später näher zu besprechende Umschlagen des Stromes ein. Bei der dritten Lösung und der Schaltung  $B \rightarrow A$  trat dieses Ueberwiegen der Sauerstoffpolarisation und das Umschlagen des Stromes nicht ein, es scheint demnach, dass das starke Wachsen der Sauerstoffpolarisation hier eine Vorbereitung des Umschlagens bedeutet.

Die nachstehende Tabelle 5 enthält die Beobachtungen für die 3 mm langen Spitzen, und zwar, da sich die Werthe  $p_a$  und  $p_k$  sowohl bei der Schaltung  $A \rightarrow B$  als auch  $B \rightarrow A$  bei gleichen Stromstärken stets nahezu gleich fanden, die Werthe der  $p$ ,  $p_a$ ,  $p_k$  u. s. w. für beide Schaltungsweisen.

Tabelle 5.

3 mm Spitzen.

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
6,63	3,05	3,57	0,46	13,48	0,0250	273,5	6,84
6,85	3,09	3,76	0,45	13,42	0,0250	261,9	6,82
6,94	3,06	3,88	0,44	13,69	0,0250	269,9	6,91
10,30	4,60	5,69	0,45	23,24	0,0501	263,1	10,31
10,57	4,71	5,85	0,45	23,94	0,0500	267,4	10,56
10,95	5,05	5,90	0,46	24,70	0,0500	275,0	10,83
11,13	5,17	5,96	0,46	25,61	0,0510	284,8	11,15
14,28	6,61	7,66	0,46	34,11	0,0695	285,4	14,18
16,99	7,99	8,99	0,47	42,29	0,1000	253,0	17,08
17,05	7,80	9,26	0,46	42,43	0,1003	253,6	17,13
18,32	8,68	9,64	0,47	45,36	0,1000	270,5	18,18
28,34	12,87	15,48	0,45	75,07	0,1885	248,0	28,74
28,85	13,35	15,50	0,46	74,13	0,1890	245,0	28,40
31,30	13,93	17,37	0,44	82,49	0,1970	260,0	31,38

Tabelle 6.

Spitzen 5 mm lang. Stromrichtung  $A \rightarrow B$  und  $B \rightarrow A$ .

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
5,26	2,55	2,71	0,48	12,25	0,025	279,6	5,58
5,59	2,44	3,15	0,44	12,23	0,025	265,7	5,57
5,60	2,51	3,59	0,45	12,29	0,025	267,4	5,59
7,75	3,43	4,32	0,44	20,91	0,050	263,2	7,81
8,03	3,66	4,37	0,46	21,41	0,050	267,6	7,94
8,25	3,87	4,38	0,47	21,95	0,050	273,9	8,07
8,82	4,10	4,72	0,46	25,46	0,058	284,0	8,98
11,03	5,11	5,92	0,46	33,73	0,079	286,0	11,10
11,97	5,45	6,51	0,46	37,76	0,101	255,6	12,14
12,05	5,43	6,62	0,45	37,68	0,100	256,3	12,12
12,31	5,76	6,55	0,47	37,35	0,100	250,2	12,04
12,71	6,10	6,61	0,49	38,96	0,100	262,5	12,45
12,87	6,02	6,85	0,47	40,11	0,100	272,4	12,75
20,32	9,31	11,01	0,46	69,94	0,200	248,1	20,42
20,96	10,18	10,77	0,47	70,76	0,203	245,3	20,63
22,28	10,24	12,03	0,46	77,26	0,197	280,0	22,30
23,26	10,63	12,65	0,46	82,17	0,222	265,3	23,57
24,40	11,13	13,27	0,46	85,39	0,249	245,0	24,40

## II.

Schwefelsäurelösung 10 Proc.  $H_2SO_4$  in 100 Lösung.

Tabelle 7.

Spitzen 0,5 mm lang. Stromrichtung  $A \rightarrow B$ .

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
5,94	3,20	2,75	0,54	6,77	0,0250	31,65	5,93
7,96	3,95	4,01	0,49	9,72	0,500	35,10	8,02
12,01	5,65	6,38	0,47	15,23	0,1006	32,00	11,99

 $B \rightarrow A$ .

5,94	3,48	2,46	0,59	6,82	0,025	35,1	5,86
7,72	4,40	3,32	0,57	9,47	0,501	35,0	7,80
11,90	6,50	5,40	0,55	15,17	0,1002	32,6	11,96
16,97	9,45	7,52	0,56	21,97	0,1500	33,4	16,93

Die Verschiedenheiten in dem Antheil der Sauerstoffpolarisation an der Gesamtpolarisation lässt auf eine Verschiedenheit der Spitzenlänge schliessen, so zwar, dass die Spitze  $B$  kleiner ist als die Spitze  $A$ . Nehmen wir aus der Tabelle die denselben Spitzen angehörigen Werthe von  $p_a$  und  $p_k$ , welche denselben Stromstärken, bez. mit grosser Annäherung denselben Werthen von  $D$  entsprechen, und setzen die Summe dieser Werthe gleich  $p$ , so wird

für Spitze  $A$ :

$$D = 6,8 \quad p = 5,66, \quad \frac{p_a}{p} = 0,56,$$

$$\begin{array}{ccc} 9,6, & 7,27, & 0,53, \\ 15,2, & 11,05, & 0,51, \end{array}$$

für Spitze  $B$ :

$$p = 6,23, \quad \frac{p_a}{p} = 0,56,$$

$$\begin{array}{ccc} 8,41, & 0,52, \\ 12,89, & 0,50. \end{array}$$

An einer und derselben Spitze hat somit der Antheil der Sauerstoffpolarisation an der Gesamtpolarisation bei gleicher Stromstärke denselben Werth und dieser Antheil nimmt an beiden Spitzen gleichmässig mit wachsender Stromstärke ab.

Tabelle 8.

Spitzen 3 mm lang, Stromrichtung  $A \rightarrow B$ .

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
4,26	2,49	1,78	0,58	5,12	0,025	34,3	4,22
4,77	2,75	2,02	0,58	6,45	0,050	33,6	4,72
5,84	3,30	2,54	0,56	9,28	0,100	34,4	5,76
7,51	4,05	3,46	0,54	14,46	0,202	34,5	7,66
9,28	4,91	4,37	0,53	19,15	0,300	32,4	9,39
11,84	5,93	5,91	0,50	25,91	0,450	31,2	11,88
14,75	7,26	7,49	0,49	33,37	0,605	30,8	14,63
17,78	8,36	9,40	0,41	—	0,741	—	—

 $B \rightarrow A$ .

4,25	2,46	1,79	0,58	5,06	0,025	32,5	4,11
4,77	2,78	1,98	0,58	6,62	0,050	36,7	4,71
5,77	3,23	2,54	0,56	9,16	0,100	33,9	5,69
7,70	4,15	3,54	0,54	14,68	0,201	34,8	7,82
9,53	4,88	4,65	0,51	19,29	0,300	32,5	9,59
12,12	6,11	6,01	0,50	26,61	0,451	32,1	12,41
14,95	7,28	7,67	0,49	33,47	0,602	30,7	15,05
18,18	8,62	9,56	0,47	40,86	0,755	30,0	17,89

Tabelle 9.

Spitzen 5 mm lang, Stromrichtung  $A \rightarrow B$ .

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
3,97	2,35	1,62	0,59	4,93	0,025	34,8	3,85
4,38	2,51	1,87	0,57	6,09	0,050	34,1	4,21
5,27	3,00	2,27	0,57	8,61	0,100	33,3	4,99
6,41	3,54	2,88	0,55	13,27	0,200	34,2	6,44
7,49	4,11	3,38	0,55	17,31	0,300	32,8	7,70
9,50	4,78	4,71	0,50	23,53	0,451	31,1	9,64
10,88	5,66	5,22	0,52	29,24	0,600	30,6	11,42
13,03	6,49	6,53	0,50	34,60	0,750	28,8	13,09
13,24	6,24	7,00	0,47	36,19	0,814	28,2	13,58
15,33	7,09	8,25	0,46	41,96	0,962	27,6	15,38
15,68	7,24	8,43	0,46	41,82	0,993	26,3	15,34
15,78	7,35	8,43	0,46	42,61	1,020	26,3	15,58
16,15	7,62	8,53	0,47	45,21	1,035	28,1	16,39
16,55	7,80	8,75	0,47	46,81	1,069	28,3	16,89
16,80	7,88	8,92	0,47	45,72	1,098	26,3	16,55
17,06	7,96	9,10	0,47	46,62	1,129	26,2	16,83
17,19	8,02	9,16	0,47	46,43	1,242	25,6	16,77



Stromrichtung  $B \rightarrow A$ .

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
4,03	2,36	1,67	0,59	4,93	0,025	35,8	4,01
4,43	2,58	1,85	0,58	6,11	0,050	33,8	4,36
5,22	2,99	2,24	0,57	8,58	0,101	33,4	5,09
6,46	3,63	2,83	0,56	13,42	0,200	34,7	6,52
7,59	4,10	3,49	0,54	17,57	0,301	33,2	7,75
9,38	5,00	4,38	0,53	23,80	0,451	32,0	9,60
11,39	5,81	5,58	0,51	29,45	0,601	30,1	11,27
13,27	6,66	6,60	0,50	35,82	0,751	30,0	13,17

Wir finden hiernach, dass bei dieser Schwefelsäurelösung der Antheil der Sauerstoffpolarisation mit wachsender Stromstärke stetig abnimmt und bei den grössten Werthen der Polarisation unter die Hälfte der Gesamtpolarisation herabsinkt, während er bei den schwächsten Strömen nahezu 0,6 der Gesamtpolarisation beträgt.

## III.

Schwefelsäurelösung 20 Proc.  $H_2SO_4$  in 100 Lösung.

Tabelle 10.

Spitzen 0,45 mm lang, Stromrichtung  $A \rightarrow B$ .

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
5,09	3,02	2,07	0,59	5,61	0,025	20,9	5,07
6,38	3,57	2,80	0,56	7,38	0,050	21,0	6,37
8,89	4,54	4,35	0,51	10,87	0,100	19,7	8,93
13,38	5,97	7,41	0,45	16,92	0,180	19,7	13,37
$B \rightarrow A$ .							
5,07	3,12	1,95	0,61	5,54	0,025	18,9	5,01
6,28	3,74	2,54	0,59	7,33	0,050	21,0	6,31
8,61	4,84	3,77	0,56	10,61	0,100	19,9	8,68
11,53	6,32	5,21	0,55	14,48	0,158	18,7	11,47

Die Spitze  $B$  war kleiner als  $A$ , berechnen wir wie schon vorhin  $p_a + p_k$  für die einzelnen Spitzen, so wird der Gang des Antheils der Sauerstoffpolarisation für beide Spitzen der gleiche:

Spitze  $A$ :

$$D = 5,58 \quad p_a + p_k = 4,97 \quad \frac{p_a}{p} = 0,61$$

7,35	6,11	0,58
10,74	8,32	0,55

Spitze  $B$ :

$$p_a + p_k = 5,19 \quad \frac{p_a}{p} = 0,60$$

6,55	0,57
9,20	0,59

Der Antheil der Sauerstoffpolarisation nimmt mit wachsender Stromstärke an beiden Spitzen in gleicher Weise ab.

Tabelle 11.

Spitzen 3 mm lang, Stromrichtung  $A \rightarrow B$ .

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
4,18	2,57	1,61	0,61	4,70	0,0250	20,5	4,20
4,56	2,80	1,77	0,61	5,57	0,0499	20,2	4,55
5,24	3,13	2,11	0,60	7,21	0,1003	19,6	5,21
6,50	3,62	2,88	0,56	10,49	0,1995	20,0	6,53
7,65	4,17	3,48	0,54	13,32	0,2985	19,0	7,67
9,65	5,06	4,59	0,52	18,19	0,4494	19,0	9,63
11,35	5,65	5,70	0,50	22,46	0,5988	18,6	11,35
12,84	6,29	6,56	0,49	26,20	0,7026	19,0	12,85

Stromrichtung  $B \rightarrow A$ .

4,12	2,52	1,60	0,61	4,62	0,0251	19,8	4,15
4,55	2,76	1,76	0,61	5,55	0,0499	20,2	4,52
5,16	3,13	2,03	0,61	7,11	0,1003	19,6	5,13
6,35	3,70	2,65	0,58	10,29	0,2009	19,6	6,38
7,58	4,18	3,41	0,55	13,38	0,3003	19,3	7,60
9,58	5,00	4,58	0,52	18,29	0,4533	19,2	9,53
11,45	5,81	5,64	0,51	23,21	0,6049	19,4	11,47

Tabelle 12.

Spitzen 5 mm lang. Stromrichtung  $A \rightarrow B$ .

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
3,96	2,42	1,54	0,61	4,49	0,0250	20,9	3,98
4,27	2,62	1,66	0,61	5,24	0,0500	19,2	4,21
4,67	2,82	1,85	0,60	6,65	0,1003	19,7	4,63
5,51	3,18	2,33	0,58	9,46	0,2003	19,7	5,47
6,22	3,51	2,72	0,56	12,09	0,3000	19,5	6,25
7,37	4,11	3,26	0,56	15,90	0,4548	18,8	7,39
8,26	4,45	3,81	0,54	19,26	0,5985	18,4	8,39
9,63	5,16	4,48	0,53	23,53	0,7577	18,3	9,67
11,36	5,81	5,55	0,51	28,84	0,9993	17,5	11,25

Stromrichtung  $B \rightarrow A$ .

3,86	2,34	1,52	0,61	4,38	0,0250	20,8	3,92
4,21	2,57	1,64	0,61	5,21	0,0501	20,0	4,16
4,63	2,82	1,81	0,61	6,59	0,1000	19,6	4,56
5,31	3,17	2,14	0,60	9,20	0,2016	19,3	5,32
6,01	3,42	2,58	0,57	11,74	0,2981	19,2	6,05
7,25	3,95	3,30	0,54	15,81	0,4541	18,8	7,23
8,39	4,50	3,89	0,53	19,81	0,5997	19,0	8,39

## IV.

Schwefelsäurelösung 30,4 Proc. in Lösung.

Tabelle 13.

Spitzen *A* 0,586 mm; Spitze *B* 0,690 mm lang, Stromrichtung *A*  $\rightarrow$  *B*.

<i>p</i> (Volt)	<i>p<sub>a</sub></i> (Volt)	<i>p<sub>k</sub></i> (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	<i>D</i> (Volt)	<i>i</i> (Amp.)	<i>W</i> (Ohm)	<i>p</i> ber.
4,78	2,81	1,97	0,59	5,22	0,0250	17,9	4,73
5,66	3,40	2,26	0,60	6,59	0,0499	18,7	5,64
7,51	4,02	3,49	0,53	9,63	0,1000	21,2	7,66
9,15	4,54	4,61	0,50	11,72	0,1390	18,5	9,04

Stromrichtung *B*  $\rightarrow$  *A*.

4,91	2,87	2,04	0,58	5,39	0,0250	19,0	4,88
5,73	3,29	2,43	0,57	6,66	0,0501	18,6	5,70
6,97	3,80	3,17	0,54	8,78	0,1000	18,1	7,07
10,37	5,12	5,26	0,49	13,86	0,2010	17,4	10,34

Tabelle 14.

Spitzen 3 mm lang. Stromrichtung *A*  $\rightarrow$  *B*.

<i>p</i> (Volt)	<i>p<sub>a</sub></i> (Volt)	<i>p<sub>k</sub></i> (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	<i>D</i> (Volt)	<i>i</i> (Amp.)	<i>W</i> (Ohm)	<i>p</i> ber.
4,15	2,41	1,73	0,58	4,59	0,0251	17,6	4,22
4,56	2,72	1,83	0,60	5,43	0,0501	17,5	4,54
5,21	3,03	2,17	0,58	7,05	0,1009	18,2	5,16
6,35	3,59	2,76	0,56	9,90	0,1994	17,8	6,25
7,27	4,07	3,20	0,56	12,77	0,3014	18,2	7,36
8,87	4,74	4,13	0,53	16,76	0,4522	17,4	8,89
10,44	5,39	5,05	0,52	20,90	0,6011	17,4	10,48
12,01	5,99	6,02	0,50	24,80	0,7496	17,1	11,97

Stromrichtung *B*  $\rightarrow$  *A*.

4,19	2,48	1,71	0,59	4,68	0,0250	19,6	4,21
4,57	2,71	1,87	0,59	5,48	0,0500	18,1	4,52
5,09	2,98	2,11	0,58	6,87	0,1002	17,8	5,07
6,29	3,52	2,77	0,56	9,88	0,1998	18,0	6,25
7,26	3,95	3,31	0,54	12,58	0,3009	17,7	7,31
8,87	4,62	4,25	0,52	16,73	0,4492	17,5	8,94
10,58	5,29	5,28	0,50	21,04	0,6005	17,4	10,64
12,53	6,10	6,48	0,49	25,63	0,7466	17,5	12,44

Tabelle 15.

Spitzen 5 mm lang, Stromrichtung  $A \rightarrow B$ .

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
4,08	2,35	1,73	0,58	4,51	0,0251	17,2	4,12
4,28	2,58	1,71	0,60	5,18	0,0500	18,3	4,32
4,74	2,77	1,97	0,58	6,57	0,1006	18,1	4,72
5,50	3,19	2,31	0,58	9,09	0,2003	17,9	5,47
6,16	3,46	2,67	0,56	11,43	0,3009	17,5	6,15
7,35	3,97	3,38	0,54	15,32	0,4508	17,7	7,29
8,22	4,35	3,86	0,53	18,50	0,5958	17,2	8,22
9,17	4,76	4,41	0,52	21,88	0,7513	16,9	9,22

Stromrichtung  $B \rightarrow A$ .

4,06	2,40	1,66	0,59	4,52	0,0250	18,2	4,09
4,32	2,56	1,76	0,59	5,25	0,0501	18,5	4,30
4,63	2,75	1,88	0,59	6,45	0,1001	18,2	4,65
5,52	3,18	2,31	0,57	9,10	0,2004	17,9	5,42
6,16	3,48	2,68	0,56	11,50	0,3007	17,8	6,11
6,93	3,94	2,99	0,57	14,98	0,4522	17,8	7,12
8,19	4,40	3,79	0,54	18,68	0,6056	17,3	8,19
9,32	4,89	4,43	0,52	22,35	0,7447	17,5	9,25

## V.

Schwefelsäure 42 Proz. in 100 Lösung.

Tabelle 16.

Spitzen 0,5 mm lang, Stromrichtung  $A \rightarrow B$ .

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
4,97	2,93	2,04	0,59	5,44	0,0251	19,0	5,07
7,21	4,67	2,54	0,65	8,25	0,0511	20,4	7,01
8,46	4,81	3,47	0,57	10,45	0,1006	19,7	8,52
9,02	5,05	3,97	0,55	11,24	0,1110	20,0	9,07

Stromrichtung  $B \rightarrow A$ .

5,10	3,17	1,96	0,62	5,61	0,0251	19,2	5,17
6,95	4,60	2,36	0,66	7,95	0,0501	19,8	6,81
8,60	5,14	3,46	0,60	10,60	0,1003	19,9	8,66
9,88	5,71	4,17	0,58	12,35	0,1294	19,1	9,89

Tabelle 17.

Spitzen 3 mm lang, Stromrichtung  $A \rightarrow B$ .

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
4,04	2,51	1,58	0,62	4,57	0,0252	19,1	4,03
4,45	2,84	1,61	0,64	5,44	0,0499	19,9	4,37
4,99	3,07	1,93	0,61	6,96	0,1004	19,6	4,97
6,21	3,65	2,55	0,59	10,20	0,2008	19,9	6,24
7,48	4,32	3,17	0,58	13,38	0,3017	19,6	7,49
9,12	5,07	4,05	0,55	17,80	0,4525	19,2	9,23
11,00	5,92	5,08	0,54	22,45	0,5960	19,2	11,05
12,75	6,73	6,02	0,53	26,98	0,7480	19,0	12,83
14,15	7,23	6,72	0,51	29,87	0,8430	18,6	13,97

Stromrichtung  $B \rightarrow A$ .

4,11	2,58	1,53	0,63	4,60	0,0251	19,5	4,15
4,35	2,74	1,61	0,63	5,32	0,0500	19,6	4,42
4,90	3,03	1,87	0,62	6,87	0,0999	19,7	4,99
6,13	3,54	2,59	0,58	10,06	0,2013	19,5	6,17
7,69	4,33	3,36	0,56	13,60	0,3017	19,6	7,48
9,40	5,13	4,28	0,54	18,10	0,4532	19,2	9,15
10,89	5,69	5,20	0,52	22,72	0,6033	19,6	10,85
12,14	6,32	5,82	0,52	26,79	0,7492	19,9	12,36
13,08	6,47	6,61	0,49	28,82	0,8000	19,7	13,11

Tabelle 18.

Spitzen 5 mm lang, Stromrichtung  $A \rightarrow B$ .

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
3,95	2,42	1,53	0,61	4,44	0,0249	20,4	4,00
4,16	2,68	1,47	0,65	5,15	0,0501	19,9	4,21
4,63	2,85	1,77	0,62	6,61	0,1010	19,8	4,64
5,44	3,25	2,19	0,60	9,42	0,2010	19,8	5,46
6,24	3,63	2,61	0,58	12,09	0,3012	19,4	6,25
7,43	4,20	3,23	0,56	16,05	0,4514	19,1	7,42
8,73	4,79	3,94	0,55	20,31	0,6037	19,2	8,67
9,80	5,28	4,52	0,54	23,92	0,7441	19,0	9,74
11,76	6,10	5,66	0,52	30,10	1,0037	18,3	11,56
13,12	6,70	6,42	0,51	35,08	1,2460	17,2	13,03
14,49	7,29	7,20	0,50	40,95	1,4340	18,5	14,76

Stromrichtung  $B \rightarrow A$ .

3,94	2,48	1,46	0,63	4,45	0,0251	20,4	3,94
4,09	2,63	1,46	0,64	5,08	0,0500	19,9	4,12
4,49	2,85	1,64	0,63	6,46	0,1003	19,7	4,52
5,27	3,22	2,06	0,61	9,19	0,2005	19,5	5,32
6,22	3,66	2,56	0,59	12,09	0,3010	19,5	6,16
7,32	4,21	3,11	0,57	15,97	0,4514	19,2	7,29
8,25	4,60	3,65	0,56	20,03	0,6020	19,6	8,47
9,23	5,05	4,17	0,55	23,51	0,7470	19,1	8,90
14,51	7,37	7,14	0,51	41,00	1,4590	18,2	14,58

Tabelle 19.

Platten. 1proc. Lösung.

$p$ (Volt)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$\frac{p_a}{p}$	$D$ (Volt)	$i$ (Amp.)	$W$ (Ohm)	$p$ ber.
2,16	1,10	1,06	0,51	8,70	0,0247	265	2,34
2,37	1,34	1,03	0,55	9,36	0,0255	274	2,37
2,57	1,48	1,09	0,55	15,41	0,0500	257	2,62
3,04	1,69	1,35	0,56	28,39	0,1002	253	3,13
4,02	1,96	2,06	0,47	50,61	0,2002	253	4,02

10proc. Lösung.

2,14	1,25	0,89	0,59	3,09	0,0249	38,0	2,34
2,42	1,37	1,05	0,57	4,11	0,0500	33,7	2,42
2,55	1,45	1,10	0,57	5,94	0,1003	33,9	2,50
2,74	1,55	1,19	0,56	9,39	0,2000	33,3	2,76
2,92	1,63	1,29	0,56	14,49	0,2991	32,0	2,91
3,03	1,72	1,30	0,57	17,14	0,4500	31,1	3,10
3,22	1,89	1,33	0,59	21,62	0,6019	30,6	3,24
3,46	1,99	1,47	0,57	25,23	0,7497	29,0	3,32

20proc. Lösung.

2,26	1,36	0,90	0,60	2,80	0,0250	21,5	2,43
2,49	1,47	1,03	0,59	3,52	0,0499	20,4	2,49
2,65	1,57	1,08	0,59	4,63	0,1006	19,7	2,58
2,77	1,59	1,18	0,57	6,64	0,2002	19,4	2,73
2,90	1,62	1,28	0,56	8,70	0,2996	19,4	2,86
2,99	1,67	1,32	0,56	11,62	0,4501	19,2	3,01
3,19	1,73	1,46	0,54	14,52	0,5973	19,0	3,14
3,17	1,72	1,45	0,54	16,84	0,7497	18,2	3,22

30,4proc. Lösung.

2,14	1,19	0,95	0,56	2,60	0,0250	18,6	2,33
2,41	1,33	1,08	0,55	3,32	0,0500	18,2	2,41
2,54	1,38	1,16	0,54	4,32	0,0997	17,8	2,51
2,69	1,44	1,24	0,54	6,27	0,2007	17,9	2,66
2,79	1,49	1,30	0,53	8,07	0,3007	17,5	2,79
3,11	1,61	1,49	0,52	10,97	0,4501	17,5	2,97
2,99	1,60	1,39	0,53	13,35	0,6005	17,2	3,09
3,27	1,71	1,56	0,52	16,38	0,7473	17,5	3,21

42proc. Lösung.

2,48	1,40	1,08	0,57	3,00	0,0249	20,5	2,49
2,53	1,43	1,10	0,57	3,53	0,0500	20,0	2,53
2,60	1,47	1,13	0,56	4,58	0,1006	19,6	2,61
2,77	1,58	1,19	0,57	6,66	0,2005	19,4	2,74
2,87	1,66	1,20	0,58	8,73	0,3012	19,4	2,87
3,02	1,76	1,26	0,58	11,66	0,4503	19,2	3,02
3,09	1,86	1,24	0,60	14,75	0,6010	19,4	3,16
3,36	2,07	1,29	0,61	17,54	0,7473	19,0	3,27
3,52	2,21	1,31	0,62	21,95	1,0007	18,4	3,44

§ 6. Die in den Tabellen mitgetheilten Zahlen zeigen, dass bei Anwendung von drahtförmigen kurzen Electroden, deren Verhalten zunächst betrachtet werden soll, der Potentialsprung zwischen den Electroden und den Flüssigkeiten, in welche die Electroden tauchen, sowohl für die Anode als für die Kathode von folgenden Umständen abhängig ist.

1. Für jede drahtförmige Electrode nimmt der Potentialsprung mit steigender Stromstärke, bez. steigender Potentialdifferenz  $D$  an den Electroden erheblich zu. Die Zunahme ist in der Regel nicht für beide Electroden die gleiche, sondern in den meisten Fällen wächst der Potentialsprung an der Kathode etwas rascher als an der Anode.

2. Die Summe der an beiden Electroden beobachteten Potentialsprünge, also die in dem Werthe von  $p$  gegebene Polarisations ist für ein und dieselbe Stromstärke und ein und dieselbe Lösung wesentlich abhängig von der Länge der Drahtelectroden, so zwar, dass sie mit wachsender Drahtlänge rasch abnimmt.

3. Für Electroden gleicher Länge und bei gleicher Stromstärke hängt die Polarisations wesentlich von der Concentration, also von der specifischen Leitungsfähigkeit der Lösungen ab. Für die Spitzen von etwa 5 mm Länge beträgt die Polarisations bei der einprocentigen Lösung und einer Stromstärke von 0,25 Amp. über 24 Volt, für die gleichen Spitzen und die Stromstärke von 0,3 Amp. ist sie in der 10procent. Lösung etwa 7,5 Volt, in der 20procent. Lösung etwa 6,22, in der 30,4procent. Lösung ist sie 6,16 und in der 42procent. Lösung 6,23. Es ist hiernach die Polarisations ohne Zweifel eine Function der Stromdichte und der specifischen Leitungsfähigkeit der Schwefelsäurelösung.

Gerade der letztere Umstand führt sofort auf die Vermuthung, dass die Polarisations nicht nur in der wohlbekannten electromotorischen Gegenkraft besteht, welche durch den Contact der Gase mit dem Metall der Electroden hervorgerufen wird, sondern sich zusammensetzt aus dieser und aus einem Uebergangswiderstande, welcher von dem specifischen Leitungswiderstande der Flüssigkeit abhängig ist, d. h. die Polarisations wäre, gleich der Summe aus der electromotorischen Gegenkraft  $\pi$  und dem Producte aus dem Uebergangswiderstand  $u$  und der Strom-

stärk  
nicht  
der S

Uebe  
gegel  
satio

(a)  
darst  
Func  
stan

Leit  
zu  
der  
unse  
wur  
 $W =$

(b)  
inde

Lös  
The  
nich  
von

trat  
Lös  
Lös

Pol  
ein  
für  
für  
Ve  
gle  
Ta



stärke  $i$ ; sie muss demnach, wenn der Uebergangswiderstand nicht der Stromstärke umgekehrt proportional ist, mit wachsender Stromstärke wachsen, wie es unsere Beobachtungen zeigen.

Wenn die electromotorische Gegenkraft  $\pi$  constant und der Uebergangswiderstand für ein gegebenes Spitzenpaar und eine gegebene Lösung ebenfalls constant ist, so würde die Polarisation sich durch die Gleichung

$$(a) \quad p = \pi + u \cdot i$$

darstellen lassen, in welcher der Uebergangswiderstand  $u$  eine Function der Spitzenlänge und des specifischen Leitungswiderstandes der Lösung wäre.

Wenn  $u$  für ein gegebenes Spitzenpaar dem specifischen Leitungswiderstande der Lösungen proportional, also gleich  $\varphi \lambda$  zu setzen wäre, wo  $\lambda$  den specifischen Leitungswiderstand der Lösung und  $\varphi$  eine Constante bedeutet, so müsste bei unserer Anordnung, bei welcher stets dieselben Gefässe benutzt wurden, bei welcher wir somit den Widerstand der Flüssigkeit  $W = K\lambda$  setzen können, sich  $p$  darstellen lassen durch die Gleichung

$$(b) \quad p = \pi + \varphi \cdot \lambda \frac{D-p}{K \cdot \lambda} = \pi + \frac{\varphi}{K} (D-p),$$

indem wir für  $i$  seinen Werth  $(D-p)/W$  eingesetzt haben.

Es müsste demnach  $p$  aus einem für alle Spitzen und alle Lösungen constanten Theile und aus einem  $D-p$  proportionalen Theile bestehen; der Coëfficient dieses letzteren Gliedes dürfte nicht mehr von der Concentration der Lösung, sondern nur von der Länge der Spitzen abhängig sein.

Wäre die electromotorische Gegenkraft von der Concentration der Lösung abhängig, so würde  $\pi$  für die verschiedenen Lösungen verschieden, dürfte aber in einer und derselben Lösung nicht von der Länge der Spitzen abhängig sein.

In der That zeigen unsere Beobachtungen, dass sich die Polarisationen durch obige Gleichung darstellen lassen mit einem für die meisten Lösungen gleichen Werthe von  $\pi$ ; nur für die 1 procent. Lösung wird  $\pi$  kleiner; die Werthe  $\varphi/K$  sind für die Spitzen gleicher Länge so nahe gleich, dass wir die Verschiedenheiten auf die nicht genaue Gleichheit der als gleichlang bezeichneten Spitzen schieben dürfen. Die in den Tabellen als  $p$  ber. angegebenen Werthe sind mit der etwas

umgeformten Gleichung (b) berechnet. Die Umformung wurde vorgenommen, weil in der Gleichung (b) auf der rechten Seite die Differenz zweier beobachteten Werthe steht, die zuweilen recht klein ist, somit durch selbst kleine Beobachtungsfehler sehr erheblich beeinflusst werden kann. Setzen wir  $q/K = a$ , so können wir obige Gleichung auch schreiben

$$p(1+a) = \pi + aD,$$

$$p = \frac{\pi}{1+a} + \frac{a}{1+a} D = R + sD$$

und es ist dann

$$\pi = \frac{R}{1-s} \quad a = \frac{s}{1-s} = \frac{q}{K}.$$

Vor Zusammenstellung der einzelnen Werthe der Constanten der Gleichung bemerken wir, dass für die 0,5 mm Spitzen in der 1procent. Lösung diese Beziehung sich nicht zu bestätigen scheint, es scheint vielmehr, dass dort die Polarisation bei den stärksten erreichbaren Strömen rascher wächst. Man kann zwar auch für die hier gefundenen Werthe unter Benützung aller Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Formel berechnen, welche die Beobachtungen hinreichend darstellt, der Werth von  $\pi$  wird aber so klein, dass er auch nicht annähernd den übrigen entspricht.

Die Gleichung wird

$$p = 0,0233 + 0,729 D \text{ oder } p = 0,0862 + 2,696 (D - p).$$

Lässt man in der Tabelle 3 die letzten vier schon als unsicher bezeichneten Werthe ausser Acht, so wird

$$p = 0,3820 + 0,7215 D \text{ oder } p = 1,3720 + 2,592 (D - p).$$

Beschränkt man sich auf die Werthe  $p$  unter 50 Volt, so wird

$$p = 0,635 + 0,715 D \text{ oder } p = 2,228 + 2,290 (D - p).$$

Die hiernach berechneten Werthe sind unter  $p$  ber. 1 in Tabelle 3 mitgetheilt. Unter  $p$  ber. 2 sind die Werthe berechnet nach der Gleichung

$$p = 0,910 + 0,706 D \text{ oder } p = 3,095 + 2,40 (D - p).$$

Der Verlauf der Zahlen, je nachdem man die grössten Werthe von  $p$  mit in Betracht zieht oder nicht, spricht dafür, dass bei den grössten Stromstärken die Werthe von  $p$  rascher zunehmen.

Dem widerspricht auch unseres Erachtens nicht, dass sich die Zahlen der Tabelle 4, wenn man die unter denselben angegebenen  $p = 58,26$  für  $D = 81,92$  hinzunimmt, noch hinreichend darstellen lassen durch

$$p = 0,509 + 0,716 D \text{ oder } p = 1,792 + 2,528 (D - p)$$

wie die Zahlen  $p$  ber. 1 zeigen, oder auch durch

$$p = 0,91 + 0,711 D \text{ oder } p = 3,150 + 2,460 (D - p),$$

wie die Zahlen  $p$  ber. 2 zeigen. Da mit Ausnahme der ersten alle übrigen Zahlen für  $p$  zwischen 50 und 60 liegen, kann der eine kleinere Werth von  $p$  schliesslich nur einen geringen Einfluss haben.

Für die übrigen Beobachtungen hat die Berechnung der Constanten nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende Werthe ergeben:

0,5 mm Spitzen	3 mm Spitzen	5 mm Spitzen
1 proc. Lösung		
$A \longrightarrow B \text{ u. } B \longrightarrow A$	$A \longrightarrow B \text{ u. } B \longrightarrow A$	$A \longrightarrow B \text{ u. } B \longrightarrow A$
$R = 2,045 \quad S = 0,3556$	$R = 2,428 \quad S = 0,2573$	$R = 2,428 \quad S = 0,2573$
$\pi = 3,173 \quad a = 0,5518$	$\pi = 3,269 \quad a = 0,3464$	$\pi = 3,269 \quad a = 0,3464$
10 proc. Lösung		
$A \longrightarrow B$	$A \longrightarrow B$	$A \longrightarrow B$
$R = 1,036 \quad S = 0,719$	$R = 2,339 \quad S = 0,3682$	$R = 2,311 \quad S = 0,3115$
$\pi = 3,687 \quad a = 2,559$	$\pi = 3,702 \quad a = 0,5828$	$\pi = 3,357 \quad a = 0,4525$
$B \longrightarrow A$	$B \longrightarrow A$	$B \longrightarrow A$
$R = 0,8731 \quad S = 0,7309$	$R = 2,164 \quad S = 0,3850$	$R = 2,550 \quad S = 0,2962$
$\pi = 3,241 \quad a = 2,716$	$\pi = 3,518 \quad a = 0,6260$	$\pi = 3,623 \quad a = 0,4209$
20 proc. Lösung		
$A \longrightarrow B$	$A \longrightarrow B$	$A \longrightarrow B$
$R = 0,9557 \quad S = 0,7337$	$R = 2,309 \quad S = 0,4025$	$R = 2,646 \quad S = 0,2985$
$\pi = 3,589 \quad a = 2,755$	$\pi = 3,864 \quad a = 0,6737$	$\pi = 3,771 \quad a = 0,4255$
$B \longrightarrow A$	$B \longrightarrow A$	$B \longrightarrow A$
$R = 1,012 \quad S = 0,7227$	$R = 2,335 \quad S = 0,3935$	$R = 2,650 \quad S = 0,2899$
$\pi = 3,651 \quad a = 2,606$	$\pi = 3,850 \quad a = 0,6487$	$\pi = 3,732 \quad a = 0,4082$
30,4 proc. Lösung		
$A \longrightarrow B$	$A \longrightarrow B$	$A \longrightarrow B$
$R = 1,272 \quad S = 0,6629$	$R = 2,454 \quad S = 0,3838$	$R = 2,798 \quad S = 0,2933$
$\pi = 3,773 \quad a = 1,966$	$\pi = 3,982 \quad a = 0,6229$	$\pi = 3,959 \quad a = 0,4151$
$B \longrightarrow A$	$B \longrightarrow A$	$B \longrightarrow A$
$R = 1,405 \quad S = 0,6449$	$R = 2,370 \quad S = 0,3929$	$R = 2,784 \quad S = 0,2892$
$\pi = 3,958 \quad a = 1,816$	$\pi = 3,903 \quad a = 0,6471$	$\pi = 3,917 \quad a = 0,4069$

0,5 mm Spitzen	3 mm Spitzen	5 mm Spitzen
42 proc. Lösung		
$A \rightarrow B$	$A \rightarrow B$	$A \rightarrow B$
$R = 1,311 \quad S = 0,6906$	$R = 2,232 \quad S = 0,3930$	$R = 2,689 \quad S = 0,2947$
$\pi = 4,236 \quad a = 2,232$	$\pi = 3,678 \quad a = 0,6474$	$\pi = 3,813 \quad a = 0,4179$
$B \rightarrow A$	$B \rightarrow A$	$B \rightarrow A$
$R = 1,244 \quad S = 0,6999$	$R = 2,450 \quad S = 0,3699$	$R = 2,644 \quad S = 0,2911$
$\pi = 4,145 \quad a = 2,332$	$\pi = 3,889 \quad a = 0,5872$	$\pi = 3,730 \quad a = 0,4106$

Nehmen wir für die 0,5 mm Spitzen der 1 procent. Lösung die nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Vernachlässigung der grössten Werthe von  $p$  berechneten Constanten, so wird für die 1 procent. Lösung der Mittelwerth von  $\pi = 2,940$ . Mit den Constanten 3,095 und 3,150 gleich 3,187. Für die übrigen Lösungen erhalten wir als Mittelwerthe von  $\pi$ , für die

0,5 mm Spitze	3 mm Spitze	5 mm Spitze
3,785	3,798	3,738

oder Mittelwerth aller  $\pi$  ist 3,774. Die Abweichungen vom Mittel zeigen weder eine Beziehung zur Spitzenlänge, noch zur Concentration der Lösung, sie sind durchaus unregelmässig und dabei so klein, dass, wie eine Betrachtung der beobachteten Zahlen zeigt, sich innerhalb der Grenzen der Unsicherheit für alle Spitzen eine Gleichung mit dieser Constanten aufstellen liesse, wobei allerdings die beobachteten Werthe nicht mit der gleichen Annäherung wiedergegeben würden.

Bei unserer Deutung würde demnach in kurzen dünnen Drähten diese Grösse  $\pi$  die electromotorische Gegenkraft der Polarisation darstellen, dieselbe wäre innerhalb weiter Grenzen von der Concentration der Lösung unabhängig, nur bei der 1 procent., also schon sehr verdünnten Lösung, wäre dieselbe nicht unerheblich kleiner.

§ 7. Dass diese Deutung von  $\pi$  wahrscheinlich ist, beweisen auch die Beobachtungen an den Platten. Durch sämtliche frühere Beobachtungen ist bewiesen, dass mit wachsender Stromstärke an Platten die Polarisation etwas zunimmt, und man hat schon mehrfach ausgesprochen, dass die Polarisation mit wachsender Dichte des Stromes sich einem Maximum nähere. Da nun an diesen kurzen dünnen Drähten selbst bei dem schwächsten von uns benutzten Strome eine grosse Strom-

dichte vorhanden ist, so liegt die Vermuthung nahe, dass die Constante  $\pi$  eben jenes Maximum der electromotorischen Gegenkraft bedeute, welchem sich bei Platten die Polarisation annähert. Unsere Versuche an Platten ergeben das mit grosser Deutlichkeit für die vier concentrirteren Lösungen.

Auch die Platten zeigen eine deutliche Zunahme der Polarisation; diese Zunahme steht mit dem specifischen Leitungswiderstande der Lösungen in keiner erkennbaren Beziehung; die Zunahme ist vielmehr für die vier concentrirteren Lösungen nahe dieselbe. Man darf daraus schliessen, dass bei den Platten ein merklicher Uebergangswiderstand nicht vorhanden ist, dass dort die Polarisation nur aus der electromotorischen Gegenkraft besteht.

Die geringe Zunahme der Polarisation und die bei den grösseren Stromstärken langsamere Zunahme deutet schon auf die Annäherung an ein Maximum hin. In der That lassen sich die beobachteten Werthe auch durch eine Gleichung darstellen, welche zu einem solchen Maximum hinführt. Wir benutzten zur Darstellung der Werthe eine der schon von Crova angewandten ähnliche Gleichung, nämlich die Gleichung

$$p = P - B\alpha^{(D_0 - D)},$$

worin  $D$  die Potentialdifferenz an den Electroden bedeutet und  $D_0$  jene Potentialdifferenz sein soll, bei welcher der Strom gerade durch die Lösung hindurch zu gehen beginnt, bis zu welcher also die Polarisation stets gleich der electromotorischen Kraft ist, vorausgesetzt, dass keine Convectionsströme vorhanden sind. Den Werth von  $D_0$  geben unsere Beobachtungen nicht, deshalb benutzten wir die Gleichung in der Form

$$p = P - B\alpha^{D_0} \cdot \alpha^{-D} = P - C\alpha^{-D}.$$

Die Werthe von  $P$ ,  $C$ , und  $\alpha$ , mit denen die in der Tabelle angegebenen Werthe  $p$  ber. erhalten sind, folgen hier:

10 Proc.-Lös.	$P = 3,700$ .	$C = 1,632$ .	$\log C = 0,21268$ .	$\alpha = 1,060$	$\log \alpha = 0,02534$ .
20 „ „	$P = 3,700$ .	$C = 1,539$ .	$\log C = 0,18724$ .	$\alpha = 1,072$	$\log \alpha = 0,03019$ .
30,4 „ „	$P = 3,700$ .	$C = 1,653$ .	$\log C = 0,21817$ .	$\alpha = 1,077$	$\log \alpha = 0,03239$ .
42 „ „	$P = 3,975$ .	$C = 1,734$ .	$\log C = 0,23108$ .	$\alpha = 1,053$	$\log \alpha = 0,02243$ .

Die Tabellen 19. zeigen, dass die an den Platten beobachteten Werthe der Polarisation für die concentrirteren Lösungen sich sehr wohl durch diese Gleichungen darstellen lassen;

nur der für die schwächsten Ströme beobachtete Werth ist in drei Fällen erheblich kleiner als die Rechnung ergibt, allerdings immer noch in den Grenzen der Unsicherheit. Wir möchten das daraus erklären, dass der schwächste Strom stets der erste war, mit welchem beobachtet wurde, und dass die Beobachtungen vielleicht zu rasch nach Stromschluss gemacht worden sind.

Das Mittel der hier gefundenen  $P$  ist in der That fast genau gleich dem Mittel der früher gefundenen  $\pi$ , es ist 3,769. Die Thatsache, dass die an den Platten beobachteten Werthe als Maximum nahe den früher gefundenen Werth  $\pi$  geben, spricht für die Richtigkeit unserer Auffassung, dass an den kurzen dünnen Drähten sofort das Maximum der electromotorischen Gegenkraft auftritt.

Die an der Platte in der 1 Proc.-Lösung beobachteten Werthe, lassen sich nicht durch eine solche Gleichung darstellen, die Werthe  $p$  berechnet sind durch eine lineare Interpolationsformel erhalten; die Zunahme von  $p$  ist allerdings eine erheblich langsamere als für die anderen Lösungen, indess zeigt der stärkste Strom einen Werth der Polarisation, der sogar grösser ist, als das anderweitig gefundene Maximum. Man wird auf die Vermuthung kommen, dass bei dem grossen specifischen Leitungswiderstande der Lösung hier schon eine Andeutung eines Uebergangswiderstandes vorhanden ist, wodurch der Gang der beobachteten Werthe den andern nicht entsprechen kann. Die berechneten Werthe sind nach der Gleichung

$$p = 2,000 + 0,04 D$$

oder

$$p = 2,083 + 0,0416 (D - p.)$$

erhalten; es würde hier 2,083 das Minimum der Polarisation sein, wenn der Strom anfängt die Flüssigkeit zu durchsetzen.

§ 8. Wir haben das zweite Glied unseres für  $p$  gefundenen Interpolationsausdruckes als herrührend von einem Uebergangswiderstande  $u$  gedeutet, der dem specifischen Leitungswiderstande der Electrolyten proportional ist und ausserdem mit abnehmender Spitzenlänge zunimmt. Man könnte die vorliegenden Beobachtungen als noch nicht hinreichend beweisend anerkennen, da durch die Anordnung des Versuches aus dem zweiten Gliede der specifische Leitungswiderstand herausfällt.

Es wäre desshalb wenigstens möglich, dass wie bei Platten so auch bei Spitzen die electromotorische Gegenkraft noch weiter zunähme, und dass sich, soweit unsere Beobachtungen gehen, die Zunahme als lineare Function der electromotorischen Kraft darstellen lasse. Indess lässt sich die Frage leicht entscheiden.

Unsere Gleichung:

$$p = \pi + u \cdot i$$

lässt erkennen, dass wir in derselben Flüssigkeit an derselben Spitze für eine bestimmte Stromstärke immer denselben Werth von  $p$  finden müssen. In der Form

$$p = \pi + q\lambda \frac{D - p}{K\lambda}$$

erkennen wir dagegen, dass der Werth von  $p$  für ein gegebenes  $D - p$  oder  $D$  wesentlich von dem Werthe von  $K$  abhängt. Mit anderen Worten, es muss bei Anwendung derselben Spitzen und derselben Flüssigkeit in den Zersetzungszellen die Polarisation bei derselben Stromstärke immer dieselbe sein, einerlei welche Verbindung zwischen den Zersetzungszellen ist, wie gross oder wie klein die electromotorische Kraft ist, welche zur Herstellung des Stromes erforderlich ist. Wir haben zur Prüfung dieser Folgerung unsere Zersetzungszellen durch zwei Heber mit einander verbunden, von denen der eine durch einen Hahn verschliessbar war. War der Hahn geschlossen, so war der Widerstand zwischen den Zersetzungszellen, somit  $K$  sehr gross, es bedurfte deshalb einer erheblich grösseren electromotorischen Kraft  $D$ , um denselben Strom  $i$  zu erhalten, als wenn der zweite Heber geöffnet war. Da man indess so sicher an denselben Spitzen und in derselben Flüssigkeit beobachtete, musste für  $p$  sich derselbe Werth ergeben, wenn der Strom dieselbe Stärke  $i$  besass. Die zu diesen Versuchen benützte Lösung war 20 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; die Heber befanden sich in Luft, während die Zersetzungszellen in Eis standen. Der Widerstand der Heber war deshalb bei den stärkeren Strömen infolge der Erwärmung ein kleinerer. Folgende Tabelle gibt eine Anzahl der Beobachtungen.



Tabelle 20.

Spitzen 0,3 mm lang.

$i$ (Amp.)	$p_a$ (Volt)	$p_k$ (Volt)	$p$ (Volt)	$D$ (Volt)	$D-p$ (Volt)
0,05	3,97	2,94	6,90	16,69	9,79
0,05	3,97	2,94	6,91	8,79	1,88
0,01	5,06	4,51	9,57	26,88	17,31
0,01	5,06	4,57	9,63	13,05	3,42

Spitzen 3 mm lang.

0,05	2,75	1,86	4,61	14,42	9,81
0,05	2,79	1,86	4,64	6,49	1,85
0,05	2,80	1,77	4,56	5,58	1,01 aus Tabelle 11.
0,1	3,17	2,13	5,30	22,84	17,54
0,1	3,18	2,09	5,27	8,69	3,42
0,1	3,13	2,11	5,24	7,21	1,99 aus Tabelle 11.
0,2	3,75	2,77	6,52	37,26	30,74
0,2	3,76	2,75	6,51	12,98	6,48
0,2	3,62	2,88	6,50	10,49	3,91 aus Tabelle 11.

Spitzen 5 mm lang.

0,05	2,67	1,75	4,42	14,14	9,72
0,05	2,67	1,75	4,42	6,26	1,84
0,05	2,62	1,66	4,27	5,24	0,96 aus Tabelle 12.
0,1	2,95	1,95	4,89	22,51	17,63
0,1	2,95	1,94	4,88	8,31	3,42
0,1	2,82	1,85	4,67	6,65	1,98 aus Tabelle 12.
0,2	3,38	2,36	5,74	36,48	30,74
0,2	3,39	2,37	5,77	12,44	6,67
0,2	3,18	2,33	5,51	9,46	3,95 aus Tabelle 12.

Die bei diesen Versuchen an denselben Spitzen und bei denselben Stromstärken gemessenen Werthe von  $p_a$ ,  $p_k$  und  $p$  sind einander gleich, trotz der grossen Verschiedenheit von  $D$ , sie sind ebenfalls den früher gemessenen so nahe gleich, dass die geringen Unterschiede durch eine kleine Verschiedenheit der Spitzenlänge vollständig erklärt werden. Damit scheint es uns bewiesen zu sein, dass das zweite Glied unserer Gleichung für  $p$  richtig gedeutet ist, dass dasselbe von einem, dem specifischen Leitungswiderstande der Lösung proportionalen, mit der Länge der Drahelectroden abnehmenden Uebergangswiderstande herrührt.

Als Mittel der Quotienten  $\varphi/K$  ergibt sich für die Spitzen von 0,5 mm Länge, wenn wir die Beobachtungen in der 30procent. Lösung fortlassen, bei denen die Spitzen 0,6 und 0,7 mm lang waren, der Werth 2,56, für die 3 mm langen Spitzen 0,621, für die 5 mm langen Spitzen 0,412. Indem

wir diese Coëfficienten mit den gefundenen Widerständen  $W$  multipliciren, erhalten wir folgende Uebergangswiderstände: Für die 1procent. nehmen wir das Mittel der für die vier Lösungen gefundenen mittleren Werthe, nämlich 280 Ohm.

Werthe des Uebergangswiderstandes  $u$ .

Lösung	0,5 mm Spitzen	3 mm Spitzen	5 mm Spitzen
1 Proc.	716 Ohm	174 Ohm	115 Ohm
10 "	84,2 "	20,3 "	13,4 "
20 "	49,9 "	12,1 "	8,0 "
30,4 "	46,0 "	11,2 "	7,4 "
42 "	49,6 "	12,0 "	8,0 "

Nach welchem Gesetze die Uebergangswiderstände mit der Länge der Electroden abnehmen, lässt sich hiernach noch nicht sagen, die Abnahme ist eine etwas langsamere als die Zunahme der Oberfläche. Während nämlich hier die Oberflächen annähernd sich verhalten wie 1:6:10, stehen die Uebergangswiderstände im Verhältnisse von 1:0,25:0,16. Jedenfalls erkennt man aus der raschen Abnahme, dass es, wie wir vorhin annahmen, auch hiernach von vornherein wahrscheinlich ist, dass man bei Platten einen Uebergangswiderstand nicht mehr annehmen kann.

Schliesslich möge noch bemerkt werden, dass der Erkenntniss des Gesetzes der Abnahme des Uebergangswiderstandes mit der Grösse der Oberfläche sich eine Schwierigkeit entgegenstellt, auf welche wir erst nachträglich aufmerksam geworden sind. Es hat sich nämlich gezeigt, dass zuweilen bei dem Ausglühen der Spitzen, das wie früher erwähnt geschah, um die verschiedenen Electroden in denselben electrischen Zustand zu versetzen, der Schmelzfluss, mit welchem die Spitzen in die Glasröhren eingeschmolzen waren, sich etwas zurückgezogen hatte, und dass somit eine, wenn auch nur geringe, Verlängerung der Electroden eingetreten war. Deshalb haben wir, mit Ausnahme des einen Falles, bei 30procent. Lösung und kleinsten Spitzen, welche erheblich länger ausgefallen waren als die anderen Spitzen, keine genaueren Angaben über die Länge der einzelnen Spitzen gemacht. Dass im übrigen die als gleich bezeichneten Spitzen sehr nahe gleich waren, zeigt die nahe Uebereinstimmung der für die gleich bezeichneten Spitzen gefundenen Coëfficienten  $q/K = a$  in § 6.

(Fortsetzung folgt.)

## VI. Zur Theorie des Capillarelectrometers; von G. Meyer.

(Hierzu Tafel VII Fig. 1—4.)

Die capillar-electrischen Phänomene haben von Hrn. v. Helmholtz eine Erklärung gefunden, welche davon ausgeht, dass zwischen Quecksilber und Flüssigkeit eine Contactpotentialdifferenz besteht, welche zur Entstehung einer electrischen Doppelschicht Anlass giebt. Die Oberflächenspannung des Hg in dem Electrolyte setzt sich nun aus zwei Theilen zusammen, deren erster, die natürliche Oberflächenspannung, der Potentialdifferenz Null zwischen Quecksilber und dem Electrolyten entspricht, deren zweiter von der electrostatischen Wirkung der in der Doppelschicht aufgehäuften Electricitätstheilchen aufeinander herrührt. Macht man in einem Capillarelectrometer den Meniscus zur Anode oder Kathode, so wird die Ladung des Meniscus, welcher als eine Belegung eines Condensators aufgefasst wird, und zugleich der zweite Theil der Oberflächenspannung geändert, sodass eine Bewegung des Meniscus in der Capillaren geschieht. Dass diese Phänomene nicht allein durch einen Ladungsstrom erklärt werden können, sondern dass man durch die Annahme eines Leitungsstromes, d. h. eines Stromes, welcher auf electrolytischem Wege eine Veränderung des Electrolyten am Meniscus hervorruft, ebenfalls die Erscheinungen darzustellen vermag, ist durch Hrn. E. Warburg <sup>1)</sup> gezeigt. Die Bewegungen des Meniscus werden in diesem Falle dadurch hervorgebracht, dass in dem am Meniscus abgeschiedenen Product der Electrolyse die Oberflächenspannung des Quecksilbers eine andere ist als in dem unveränderten Electrolyten. Für den Fall des gewöhnlichen Capillarelectrometers, Hg in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sind die Producte der Electrolyse anzugeben. Nach den Beobachtungen des Hrn. Warburg <sup>2)</sup> an Luftelementen wird unter dem Einfluss des

1) E. Warburg, Wied. Ann. 41. p. 1. 1890.

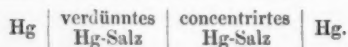
2) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 321. 1889.

atmosphärischen Sauerstoffs Quecksilber von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, sodass die Oberfläche des Hg von einer Schicht Hg-Salzlösung bedeckt ist. Macht man den Meniscus zur Kathode, so wird dort das Hg-Salz durch Abscheidung von Hg verdünnt. Ein Zusatz von Hg-Salz bewirkt nun in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Verminderung der Oberflächenspannung, und zwar unter günstigen Umständen so stark, dass ein in sich geschlossenes Capillarelectrometer austropft, wenn man der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einige Tropfen einer  $\text{HgSO}_4$ -Lösung<sup>1)</sup> zusetzt. Man erkennt, dass eine Vermehrung der Oberflächenspannung eintreten muss, wenn die am Meniscus befindliche Hg-Salzlösung durch Electrolyse verdünnt, eine Verminderung, wenn neue Salzlösung gebildet wird, dadurch, dass der Meniscus Anode ist. Der Einfluss, welchen der Zusatz von  $\text{HgSO}_4$  ausübt auf die Oberflächenspannung des Hg in Wasser und in einer Lösung von Magnesiumsulfat, welche 0,05 Gramm-äquivalent  $\text{MgSO}_4$  im Liter enthält, ist im hiesigen Institut von Hrn. Griffith auf Veranlassung des Hrn. Prof. Warburg untersucht. Die Versuche wurden angestellt vermitteltst eines mit einem Quecksilbermanometer verbundenen Capillarelectrometers, dessen Meniscus und untere Quecksilbermasse metallisch miteinander verbunden waren. Die Oberflächenspannung war stets proportional dem Gesamtdruck, welcher erforderlich war, um den Meniscus an eine bestimmte Stelle der Capillaren zu bringen. Die Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten; in der ersten Spalte stehen die Anzahl Gramme  $\text{HgSO}_4$ , welche in 10,000 ccm  $\text{MgSO}_4$ -Lösung bez. Wasser enthalten sind, in der zweiten die Oberflächenspannungen, die zwischen Hg und  $\text{H}_2\text{O}$  gleich 100 gesetzt.

$\text{MgSO}_4$		$\text{H}_2\text{O}$	
0,000	94,3	0,000	100
0,900	93,4	0,883	97,98
1,201	90,8	1,767	90,35
1,601	87,1	3,534	86,90
6,406	82,5	14,1375	82,77
25,625	80,2	28,275	81,47
102,5	76,65	56,55	81,21
		113,1	80,79

1)  $\text{HgSO}_4$  wird in Wasser gelöst und das gebildete Turpethum minerale abfiltrirt.

Eine graphische Darstellung ist in den Curven der Fig. 1 Taf. VII gegeben. Die Ordinaten bedeuten die Oberflächenspannungen, die Abscissen die Anzahl Gramme  $\text{HgSO}_4$  in 10 000 ccm. Man ersieht aus diesen, dass ein Zusatz von Quecksilbersalz eine grosse Wirkung ausübt, wenn noch kein Quecksilbersalz zugesetzt ist, dass hingegen diese Wirkung immer geringer wird, je mehr Salz bereits vorhanden ist. Die Anwesenheit von Hg-Salz vermag zu erklären die Vergrösserung der Oberflächenspannung, wenn der Meniscus Kathode ist, die Verringerung, wenn er als Anode dient. Wir wollen überhaupt des Folgenden wegen eine durch Polarisation hervorbrachte Bewegung des Meniscus als eine normale bezeichnen, wenn er als Kathode sich von dem Ende der Capillaren entfernt, als Anode sich demselben nähert; wird dagegen die Oberflächenspannung verringert, wenn der Meniscus als Kathode dient, so sollen die Bewegungen anomale heissen. Normale Bewegungen des Meniscus beobachtet man in Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und kann die Zulässigkeit der oben gegebenen Erklärung durch Zusatz von Quecksilbersalz prüfen. Das mit dem Capillarelectrometer verbundene Element liefert nach keiner der beiden Theorien einen dauernden Strom, denn nach der ersten wird dem Element nur diejenige Electricitätsmenge entnommen, welche erforderlich ist, um die Ladung des Meniscus, welcher als eine Belegung eines Condensators aufgefasst wird, zu ändern, nach der zweiten wird die electromotorische Kraft des Elementes im Gleichgewicht gehalten durch die Spannung des in dem Capillarelectrometer entstehenden Elementes



Alle Beobachter stimmen darin überein, dass die Oberflächenspannung als Function der polarisirenden Kraft dargestellt wird durch eine Curve, welche aus einem aufsteigenden und einem absteigenden Ast besteht. Durch die Wirkung des polarisirenden Stromes auf das Hg-Salz vermag man den aufsteigenden Ast dieser Curve zu erklären, nicht aber von dem absteigenden Aste Rechenschaft zu geben. Aufgabe der folgenden Untersuchung, welche auf Veranlassung des Hrn. Prof. Warburg unternommen wurde, ist es, zu erforschen, ob auch der absteigende

Ast durch einen Leitungsstrom oder den Einfluss der Producte der Electrolyse auf die Oberflächenspannung erklärt werden kann. Am besten lassen sich diese Verhältnisse studiren an Capillarelectrometern, welche mit einer Flüssigkeit gefüllt sind, in der die Bildung von Hg-Salz auf ein Minimum beschränkt ist. Solche Flüssigkeiten sind Lösungen von KOH, NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KCl. Die zu untersuchenden Capillarelectrometer wurden so hergestellt, dass die Capillare in einen Glas-trog mit parallelen Wänden tauchte, welcher zu unterst Quecksilber und darüber die betreffende Lösung enthielt. Das untere Quecksilber war durch einen in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht mit den übrigen Theilen des Apparates in metallische Verbindung gebracht, und die Stellung des Meniscus in der Capillare wurde mit einem horizontal montirten Mikroskop von 100maliger Vergrösserung unter Benutzung eines Ocularmikrometers abgelesen. Die erste Aufgabe bestand darin, festzustellen, in welcher Beziehung bei den eben erwähnten Lösungen die Oberflächenspannung zur polarisirenden Kraft steht. Zu dem Zwecke wurde das Capillarelectrometer mit einem Quecksilbermanometer verbunden, an welchem man den Druck ablas, welcher die durch die Polarisation hervorgebrachte Aenderung der Oberflächenspannung compensirte. Es wurde nur kathodisch polarisirt mit electromotorischen Kräften, welche in verschiedener Grösse dadurch hergestellt wurden, dass man einen Accumulator, dessen electromotorische Kraft durch Vergleich mit einem Clark-Element gemessen war, durch  $1000 + x$  S. E. schloss, wo  $x$  einen variablen Widerstand bedeutet und von den Endpunkten der  $x$  S. E. zum Capillarelectrometer abzweigte. Die Resultate sind in den Tabellen auf p. 522 enthalten in den Curven der Fig. 3 Taf. VII graphisch dargestellt. Als Abscissen sind die electromotorischen Kräfte, als Ordinaten die durch die Polarisation bewirkten zugehörigen Aenderungen der Oberflächenspannung aufgetragen. Wenn man den Nullpunkt des Coordinatensystems in denjenigen Punkt der Curve legt, welcher der Polarisation Null entspricht, so haben diese Curven anfänglich positive Ordinaten, bekommen aber, nachdem sie die Abscissenaxe zum zweiten male geschnitten haben, negative Ordinaten, um schliesslich der Abscissenaxe parallel zu laufen. Dieselbe Eigenschaft tritt an den Curven hervor,

welche Hr. F. Paschen<sup>1)</sup> gegeben hat, und zwischen seinen Beobachtungen und den hier mitgetheilten herrscht Uebereinstimmung, da nach beiden Beobachtungsreihen die Curven die Abscissenaxe bei nahe denselben electromotorischen Kräften schneiden. Man kann aus dem Verlaufe der Curven ohne weiteres schliessen, dass, wenn man mit electromotorischen Kräften kathodisch polarisirt, welche geringer sind als die dem Schnittpunkte von Curve und Abscissenaxe zukommende, eine Vermehrung der Oberflächenspannung und demgemäss eine normale Bewegung des Meniscus eintritt. Ueberschreitet dagegen die polarisirende Kraft diesen Werth, so erhalten wir eine Verminderung der Oberflächenspannung und infolgedessen eine anomale Bewegung des Meniscus. Dieses Verhalten der untersuchten Lösungen lässt sich am einfachsten demonstrieren, wenn man zur Polarisation Elemente von verschiedener electromotorischer Kraft verwendet. Es wurden zu diesen Versuchen benutzt ein  $\text{Zn-ZnSO}_4\text{-PbHg}$ -Element von 0,797 Volt Spannung und ein nicht ganz vorschriftsmässig hergestelltes Clark-Element, dessen electromotorische Kraft 1,380 Volt betrug. Geht man so zu Werke, dass man zuerst ein Capillarelektrometer mit reinem Wasser beschickt, welches normale Ausschläge für beide Elemente giebt, und dann allmählich immer mehr und mehr der zu untersuchenden Lösung zufügt, so hat man in den verdünnten Lösungen für beide Elemente normale Ausschläge, erreicht aber bald einen Zustand, in dem bei kathodischer Polarisation das  $\text{ZnPb}$ -Element noch normale, das Clark-Element anomale Bewegungen des Meniscus hervorruft. Anodische Polarisation erzeugt in jedem Falle Verminderung der Oberflächenspannung.

Für die bei kathodischer Polarisation auftretenden normalen Ausschläge lassen sich zwei Erklärungen angeben. Man kann annehmen, dass in den Lösungen, so lange sie sehr verdünnt sind, eine sehr geringe Menge Hg-Salz enthalten ist. Da nun in sämtlichen Lösungen das Kation K oder Na ist, so muss, wenn man den Meniscus zur Kathode macht, das dort auftretende K oder Na, Hg aus dem Hg-Salz ausfällen und so eine Vermehrung der Oberflächenspannung hervorrufen.

1) F. Paschen, Wied. Ann. 39. p. 43. 1890.



Will man nicht annehmen, dass Hg in Lösung ist, so würden sich die Bewegungen des Meniscus folgendermassen erklären: Durch den electrolytischen Process wird an der Kathode die Concentration der KOH- und NaOH-Lösungen erhöht und aus den Lösungen von  $K_2CO_3$ , KCl,  $Na_2CO_3$ , KOH, bez. NaOH abgeschieden; an der Anode findet unter allen Umständen eine Verringerung des Gehaltes der Lösung an Kalisalz statt. Nun ist aber in sämtlichen genannten Lösungen die Oberflächenspannung in concentrirtem Zustande grösser als in verdünntem, wie man an der Stellung des Meniscus in der Capillare eines mit reinem Wasser gefüllten Capillarelectrometers beobachten kann, wenn man dem Wasser immer mehr und mehr von diesen Lösungen zusetzt; ferner ist in KOH- und NaOH-Lösungen die Oberflächenspannung grösser als in Lösungen von  $K_2CO_3$ , KCl,  $Na_2CO_3$ . Um diese letztere Thatsache zu erweisen, wurde mit Hülfe des Ocularmikrometers der Abstand des Meniscus vom Ende der Capillaren in jeder der Lösungen gemessen. Dieser Abstand war in

$K_2CO_3$ —20p;  $Na_2CO_3$ —18p; KCl—35p;

KOH—26p; NaOH—26p; KOH—mehr als 50p.

Die Lösungen enthielten 1 g Salz in 30 ccm  $H_2O$  mit Ausnahme der KCl-Lösung, welche im halben Liter 100 g Salz enthielt.

Die Wirkung der durch den electrolytischen Process hervorgebrachten Neubildungen ist also im Stande, die Bewegungen des Meniscus bei kathodischer Polarisation zu erklären. Die bei anodischer Polarisation beobachtete Verminderung der Oberflächenspannung lässt sich entweder auf Neubildung von Hg-Salz oder Verringerung der Concentration der im Capillarelectrometer enthaltenen Lösungen an der Anode zurückführen. In den vorstehenden Erörterungen ist gezeigt, wie bei den betrachteten Lösungen der aufsteigende Ast der in Fig. 3 Taf. VII dargestellten Curven durch einen Leitungsstrom erklärt worden; in dem Folgenden soll erwiesen werden, dass auch der absteigende Ast ein gleiches Erklärungsprincip zulässt und in dem vorliegenden Falle auf die Bildung von HgK, bez. HgNa zurückzuführen ist. Dass überhaupt diese Erklärung in Betracht zu ziehen ist, kann man zeigen, wenn man dem unteren Hg eines in sich geschlossenen Capillarelectrometers

etwas  $\text{HgK}$  oder  $\text{HgNa}$  beimischt. je nachdem ein K- oder Na-Salz als Electrolyt verwendet wird, wobei das Quecksilber blank bleibt und Wasserstoffentwicklung beobachtet wird. Es findet durch die Beimischung eine so starke Verminderung der Oberflächenspannung statt, dass das Hg aus der Capillare austropft. Man hat sich die Amalgambildung bei der Polarisation so vorzustellen, dass die erste Wirkung des Stromes in der Hervorbringung von concentrirter Kali-, bez. Natronlauge am Meniscus besteht und erst aus dieser das Amalgam electrolytisch entwickelt wird. Für Lösungen, welche 1 g Salz in 30 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten, hat sich der directe Nachweis erbringen lassen, dass die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch kathodische Polarisation mit grossen Kräften durch Amalgambildung verursacht wird. Es diene dazu der folgende Apparat. Zwei unten zugeschmolzene Glasrohre 4 cm hoch und 1,5 cm weit waren durch ein dicht über dem Boden angeblasenes Zwischenrohr von 0,4 cm Durchmesser und 0,5 cm Länge verbunden; durch den Boden der weiten Glasröhre waren Platindrähte geschmolzen. Es wurde nun das Verbindungsrohr durch einen Korkstopfen verschlossen und in den einen Schenkel Hg und die zu untersuchende Lösung ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CO}_3\text{K}_2$ ,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ ) eingebracht. Von oben tauchte die Capillare in die Flüssigkeit und aus dem Abstände des Meniscus vom Ende der Capillaren konnte man die Grösse der Oberflächenspannung schätzen. Nach Entfernung der Capillaren wurde ein Platinblech eingesenkt, welches als Anode diente für den von zwei Accumulatoren gelieferten Strom, während das untere Hg die Kathode bildete. Nachdem dieser Strom etwa 10 Minuten gewirkt hatte, wurde der Korkstopfen entfernt, wodurch ein Theil des Hg in den leeren Schenkel übertrat. Dieses war trocken, überzog sich an der Luft aber sehr bald mit einer Oxydhaut. Ueberschichtete man darauf das Hg in dem zweiten Schenkel mit einer der electrolysirten gleichen Lösung und brachte die Capillare ein, so war die Oberflächenspannung bei Kurzschluss des Electrometers so gering, das Hg austropfte. Es ist hieraus zu schliessen, dass die Oberflächenspannung herabsetzende Agens durch Electrolyse in das Hg hineingebracht und mit diesem in den andern Schenkel übergegangen ist, sodass man nicht umhin kann, dieses Agens für das betreffende Alkali-

metall zu halten. Wenn man nach beendetem Versuch die Capillare in eine Lösung bringt, welche über frischem Hg sich befindet, so beobachtet man den ursprünglichen Werth der Oberflächenspannung. Wenn der absteigende Ast der Curven wirklich auf die Bildung von Amalgamen zurückzuführen ist, so muss man erwarten, dass bei immer stärkerer kathodischer Polarisation die Oberflächenspannung einen constanten Werth annimmt und zwar denjenigen, welcher dem gebildeten Amalgam in der benutzten Lösung zukommt. Dass der Verlauf der Curven der eben gegebenen Bedingung Genüge leistet, erhellt aus der Betrachtung, sowohl der in Fig. 3 (Taf. VII) dargestellten Zeichnung, als auch der von Hrn F. Paschen veröffentlichten Zeichnungen.

Die Unregelmässigkeiten, welche bei hohen polarisirenden Kräften auftreten, sind darauf zurückzuführen, dass unter diesen Umständen die Einstellung des Meniscus weniger sicher ist, da die Bewegungen ruckweise erfolgen. Der Endwerth der Oberflächenspannung ist nun derselbe, welchen man erhält, wenn man dem unteren Hg das Amalgam des in der betreffenden Salzlösung enthaltenen Alkalimetalles zusetzt. Die Werthe der auf diese Weise erhaltenen Compensationsdrucke sind am Ende der Tabellen gegeben und befinden sich mit den bei zunehmender kathodischer Polarisation gewonnenen Endwerthen in genügender Uebereinstimmung. Ihre etwas geringere Grösse kann man dem zuschreiben, dass nach dem Zusatz des Amalgams an der unteren Fläche Kali-, bez. Natronlauge gebildet wird, welche eine Vergrösserung der Oberflächenspannung hervorruft, also die entgegengesetzte Wirkung ausübt wie das Amalgam.

Aehnlich den bis jetzt beschriebenen Fällen liegen die Verhältnisse, wenn die im Capillarelectrometer benutzte Lösung Anlass zur Bildung von viel Hg-Salz gibt und zugleich Amalgam an der Kathode gebildet werden kann. Als Beispiele solcher Salzlösungen sind eine 0,5 normale Lösung von  $K_2SO_4$  und eine Lösung von  $ZnSO_4$  untersucht, welche ein Grammäquivalent im halben Liter enthielt. Die Curven für die Oberflächenspannung (Fig. 2 u. 3 Taf. VII) haben dieselben Eigenthümlichkeiten, wie die bis jetzt besprochenen mit dem Unterschiede, dass die Curve für die Zinksulfatlösung stets

positive Ordinaten behält. Ein mit  $K_2SO_4$ -Lösung gefülltes Capillarelectrometer gibt in Uebereinstimmung mit dem Verlauf der Curven normale Ausschläge für geringe, anormale Bewegungen für starke kathodische Polarisationen, während man bei Benutzung der  $ZnSO_4$ -Lösung stets normale Ausschläge erhält. In beiden Fällen ist der aufsteigende Ast der Verdünnung des am Meniscus befindlichen Hg-Salzes zuzuschreiben, während der absteigende Ast seine Entstehung der Bildung von HgK, bez. HgZn verdankt. Versetzt man nämlich das untere Hg mit HgK, bez. HgZn, so beobachtet man dieselbe Oberflächenspannung, wie sie demjenigen Theile des absteigenden Astes zukommt, welcher der Abscissenaxe parallel läuft. Auch der Versuch mit dem U-Rohr liess sich mit der  $K_2SO_4$ -Lösung erfolgreich anstellen. Allerdings trat in diesem Falle kein Austropfen des Hg ein, aber über dem Hg, welches als Kathode in dem ersten Schenkel gedient hatte, betrug, nach dem es durch Entfernung des Stopfens theilweise in den anderen Schenkel gebracht und mit frischer  $K_2SO_4$ -Lösung überschichtet war, der Abstand des Meniscus vom Ende der Capillaren  $8^p$ , während er vor und nach dem Versuche über Hg, welches nicht als Kathode gedient hatte  $37^p$  war. Die bei anodischer Polarisation auftretende Verminderung der Oberflächenspannung wird hervorgebracht durch die Vermehrung der Concentration des Quecksilbersalzes.

Ein Capillar-Electrometer, in dem anomale Bewegungen beobachtet werden, ist wohl zuerst von Gore<sup>1)</sup> hergestellt, welcher eine KCN-Lösung benutzte. Man bemerkt in diesem Falle eine Verminderung der Oberflächenspannung, wenn man den Meniscus zur Kathode und ebenfalls eine Verminderung, wenn man ihn zur Anode macht. Die Anwesenheit von Hg-Salz beeinflusst die Erscheinung nicht, denn ein Zusatz von  $Hg(CN)_2$  zu der KCN-Lösung bewirkt keine Veränderung der Oberflächenspannung und zwar weder in einer concentrirten Lösung noch in einer solchen, welche 1 Tropfen KCN-Lösung von 0.2 g Salz in 20 ccm  $H_2O$  in 20 ccm Wasser enthält. Dieses Verhalten findet sofort seine Erklärung, wenn man Quecksilber mit KCN-Lösung in Gegenwart von Luft schüttelt. Bei einem

1) Gore, Proceedings of the Royal Society of London. 32. p. 85. 1881.

derartigen Versuche, welcher 45 Stunden dauerte, fand sich in einer KCN-Lösung von 4,71 g in 200 ccm Wasser, welche mit 5 ccm Hg geschüttelt wurde, so viel Hg gelöst, dass mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  eine dicke Fällung entstand. Bei der Leichtigkeit, mit der die Cyanmetalle in KCN-Lösung Doppelcyanide bilden, kann das entstandene Quecksilbersalz nur  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2 \text{KCN}$  sein. In lufthaltiger KCN-Lösung ist demnach die Grenze von Hg und KCN-Lösung eine so concentrirte Lösung von Hg-Salz, dass ein weiterer Zusatz eines solchen Körpers auf die Oberflächenspannung keinen Einfluss ausübt. (Vgl. die oben angeführten Versuche von Griffith.) Es lassen sich nun mit KCN-Lösung genau dieselben Versuche wiederholen, wie sie mit KOH- und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösungen angestellt wurden. Die Curve für die Oberflächenspannung als Funktion der kathodischen polarisirenden Kraft ist in zwei KCN-Lösungen festgestellt, vgl. Fig. 4, Taf. VII, deren erste 5 Tropfen einer KCN-Lösung von 0,5 g Salz in 25 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  enthielt in 20 ccm Wasser, deren zweite einen Gehalt von 0,57 g KCN in 25 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  hatte. In der verdünnten Lösung konnte man einen aufsteigenden Ast beobachten, während in der concentrirteren Lösung sofort anomale Ausschläge auftraten. Genau wie bei den Kali- und Natronsalzlösungen kann man auch hier in der p. 6 angegebenen Weise vorgehend Lösungen herstellen, welche im Capillarelectrometer benutzt für das Zn — Pb-Element normale, für das Clark-Element anomale Ausschläge liefern. Zu höheren Concentrationen übergehend erhält man auch für das ZnPb-Element anomale Ausschläge. Bei anodischen Polarisationen wurde nur eine Verringerung der Oberflächenspannung beobachtet. Die Bewegungen des Meniscus erfolgten zögernd und traten bei geringen polarisirenden Kräften nicht ein. Den aufsteigenden Ast der Curve für die Oberflächenspannung kann man in der folgenden Weise erklären: Das Kation der die Grenze von Hg und KCN-Lösung bildenden Lösung von  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2 \text{KCN}$  ist, wie aus dem Verhalten des analog constituirten Silbersalzes<sup>1)</sup> geschlossen werden kann,  $\text{K}_2$ . Es wird nun, solange die Lösung noch sehr verdünnt ist, an der Kathode KOH gebildet. Eine Abscheidung von Hg kann nicht stattfinden, da durch

---

1) Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 516. 1859.

Kalilauge dieses Metall aus einer Lösung des Cyanides nicht gefällt wird. Wie nun ein Versuch lehrte, wird durch einen Zusatz von KOH-Lösung zu einer sehr verdünnten KCN-Lösung eine Vermehrung der Oberflächenspannung hervorgebracht, sodass die normalen Ausschläge auf Neubildung von KOH zurückgeführt werden können. Die Verminderung der Oberflächenspannung, wenn man den Meniscus zur Anode macht, beruht darauf, dass das Anion  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{CN}$  an der Anode  $2\text{Hg}(\text{CN})_2$  bildet. In einer  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung ist nun die Oberflächenspannung geringer als in KCN-Lösung, denn man beobachtet in einem mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung beschickten Capillar-Electrometer eine Vermehrung der Oberflächenspannung des Hg, wenn man etwas KCN-Lösung zusetzt. Der absteigende Ast der Oberflächenspannungscurve rührt bei den KCN-Lösungen von Amalgambildung her, was in genau derselben Weise wie auf p. 8 u. 9 nachgewiesen wurde. Zusatz von HgK zu dem unteren Hg des in sich geschlossenen Capillarelektrometers bringt das Hg zum Austropfen aus der Capillaren; der Versuch mit dem U-Rohr gelingt wie in allen andern angeführten Fällen und in der concentrirten KCN-Lösung wurde nach Zumischung von HgK zum unteren Hg des in sich geschlossenen Capillarelektrometers dieselbe Oberflächenspannung beobachtet, wie sie schliesslich bei starken kathodischen Polarisationen auftrat. In der sehr verdünnten Lösung wurde dieser Versuch nicht angestellt, da die über dem HgK sich bildende KOH-Lösung die Oberflächenspannung vergrössert, also den durch das Amalgam bewirkten Effect verringert haben würde. In sehr verdünnten Lösungen ist demnach der electrolytische Process ein solcher, dass bei geringen kathodischen Polarisationen zuerst Bildung von Kalilauge, bei Anwendung grösserer Kräfte Amalgambildung eintritt. In den concentrirteren Lösungen dagegen beginnt die Amalgambildung schon bei den geringsten Polarisationen und wird infolgedessen bei kathodischen Polarisationen nur eine Verringerung der Oberflächenspannung oder eine anomale Bewegung des Meniscus beobachtet. Mit den vorstehenden Erörterungen steht die Thatsache im guten Einklange, dass ein mit luftfreier KCN-Lösung gefülltes Capillarelektrometer sich ebenfalls wie ein mit lufthaltiger beschicktes bei kathodischer Polarisation anomal verhält. Wie ein 44 Stunden dauernder



Versuch lehrte, bei dem luftfreie KCN-Lösung im Vacuum mit Hg geschüttelt wurde, geht unter diesen Umständen kein Hg in Lösung, wenigstens konnte in der abfiltrirten Lösung mit  $(\text{NH})_2\text{S}$  solches nicht nachgewiesen werden. Kation und Anion dieser Lösung sind K und CN, welche an der Kathode  $\text{HgK}$ , aus der Anode  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  bilden. Es muss also auch in diesem Falle bei kathodischer Polarisation anomale Bewegung des Meniscus erfolgen wie in lufthaltiger Lösung. Hr. F. Paschen <sup>1)</sup> hat das Verhalten von KCN-Lösungen in Luftelementen untersucht und gefunden, dass die Luftpolelectrode sich kathodisch verhält. Es ist dies ein Verhalten, welches mit den beschriebenen Schüttelversuchen von Hg mit luftfreier und lufthaltiger KCN-Lösung in voller Uebereinstimmung sich befindet. Der Strom des Luftelementes ist ein Concentrationsstrom und rührt daher, dass an der Luftpolelectrode sich grosse Mengen Hg-Salz befinden, an der Vacuumelectrode eine sehr kleine Menge Hg-Salz vorhanden ist; die Richtung des beobachteten Stromes sucht der Theorie entsprechend den Concentrationsunterschied der Hg-Salzlösung an beiden Electroden auszugleichen. Ein Widerspruch, wie Hr. Paschen meint, zwischen dem Verhalten der KCN-Lösung im Luftelement und im Capillarelectrometer würde erst dann constatirt sein, wenn gezeigt wäre, dass die Anwesenheit von Hg-Salz das Bedingende für das Verhalten der KCN-Lösung im Capillarelectrometer ist, und dass eine Vermehrung der Concentration der Hg-Salzlösung eine Verminderung der Oberflächenspannung des Hg im Gefolge hat. Die chemischen Processe, welche unter Annahme eines Leitungsstromes zur Erklärung der capillarelectrischen Phänomene, welche eine KCN-Lösung darbietet, heranzuziehen sind, haben in dem Vorhergehenden eine eingehende Erörterung gefunden und stehen mit den im Luftelement stattfindenden in keiner Beziehung.

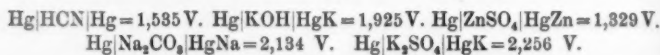
Es möge hier noch eine Beobachtung Platz finden, welche mit der Annahme eines Leitungsstromes als Erklärung der capillarelectrischen Phänomene in gutem Einklange steht. Wenn man ein Capillarelectrometer mit KCN-, KOH-, NaOH-,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung füllt und so starke polarisirende Kräfte

1) F. Paschen, Wied. Ann. 42. p. 593. 1891.



anwendet, dass bei kathodischer Polarisation anomale Ausschläge erfolgen, so bemerkt man bei anodischer Polarisation eine Verminderung der Oberflächenspannung. Bei Unterbrechung bleibt der Meniscus in seiner abgelenkten Stellung stehen; wird gleich darauf mit derselben Kraft kathodisch polarisirt, so eilt der Meniscus in seine Ruhelage zurück um sich dann wieder in dem gleichen Sinne aus derselben zu entfernen. Der Umstand, dass bei Umkehrung des Vorzeichens der Polarisation der Meniscus nicht direct sich in seine neue Ruhelage begibt, (die gleichsinnige Ablenkung des Meniscus ist für kathodische und anodische Polarisation verschieden gross) sondern zuerst in die Ruhelage zurückgeht, spricht dafür, dass zunächst eine bei der anodischen Polarisation gebildete chemische Verbindung zerstört wird und dann eine andere an deren Stelle tritt.

Wenn man ein Capillarelektrometer durch ein Element schliesst, so wird in dem Electrometer ein Element erzeugt, dessen Spannung die electromotorische Kraft des angelegten Elements im Gleichgewicht hält. Hat man z. B. ein mit  $K_2SO_4$ -Lösung beschicktes Capillarelektrometer, so wird durch kathodische Polarisation, nachdem alles Hg-Salz zersetzt ist, das Element  $Hg|K_2SO_4|HgK$  gebildet. Die Spannung wächst mit dem Gehalt des Hg an K und erlangt schliesslich einen constanten Endwerth. Erreicht oder überschreitet die polarisirende Kraft diesen Endwerth, so erhalten wir denjenigen Theil des absteigenden Astes der Oberflächenspannungcurve, welcher der Abscissenaxe parallel läuft. Es sollte daher die electromotorische Kraft des Elementes  $Hg|K_2SO_4|HgK$  gleich derjenigen polarisirenden Kraft sein, welche dem Punkte der Oberflächenspannungcurve entspricht, von dem an diese der Abscissenaxe parallel ist. Es wurde nun die electromotorische Kraft folgender Elemente gemessen:



Der Vergleich mit den Curven zeigt, dass die Spannungen die erwarteten Werthe haben. Die angestellten Betrachtungen finden keine Anwendung auf das  $H_2SO_4$  Capillarelektrometer. Die Curve für die Oberflächenspannung als Function der po-

larisirenden Kraft in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist ähnlich <sup>1)</sup> der für  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung geltenden, und die Vermuthung liegt nahe, wie in der  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung der Bildung von  $\text{HgZn}$ , so hier den absteigenden Ast der Curve der Bildung von Quecksilberwasserstoff zuzuschreiben. Dieser Körper ist dargestellt durch Schütteln von  $\text{HgZn}$  mit Wasserstoffplatinchlorid und beschrieben. <sup>2)</sup>

Versuche bezüglich seines Einflusses auf die Oberflächenspannung des  $\text{Hg}$  sind mit demselben nicht angestellt, da es nach der Methode seiner Darstellung schwierig ist, denselben von Platin und Zink zu befreien.

Tabelle.

Unter  $E$  sind die kathodisch polarisirenden Kräfte in Volt, unter  $p$  der die Aenderung der Oberflächenspannung compensirende Druck in mm  $\text{Hg}$  aufgeführt.

$\text{H}_2\text{SO}_4$		$\text{ZnSO}_4$		$\text{K}_2\text{SO}_4$ (3 cem 0.5 normal + 15 cem $\text{H}_2\text{O}$ )	
$E$	$p$ mm	$E$	$p$	$E$	$p$
0,0197	+ 9	0,0197	+ 8	0,181	+ 29,8
0,095	36,5	0,095	33	0,333	48,0
0,181	60,5	0,181	59,5	0,665	59,0
0,333	100,0	0,333	108	0,887	+ 55,5
0,461	126,0	0,665	131	1,000	51,0
0,665	156,0	0,887	127	1,195	40,0
0,887	175,0	1,000	119	1,999	- 56,0
1,000	173,0	1,195	93	2,390	-117,0
1,195	164,0	1,339	83	2,998	-122,0
1,330	156,0	1,499	81	3,998	-117,0
Höhe der Hg-Säule im Capillarelectrom. 375 mm		$\text{HgZn}$ zugesetzt 81,5		$\text{HgK}$ zugesetzt -107	
		Höhe der Hg-Säule im Capillarelectrom. 462 mm		Höhe der Hg-Säule im Capillarelectrom. 225 mm	

1) F. Paschen, Wied. Ann. 39. p. 43. 1890.

2) Gmelin-Krant, Handbuch der anorganischen Chemie. 3. p. 751. 1875.

KOH 0,3 g KOH ge- lost in 20 cem H <sub>2</sub> O		NaOH 1 g NaOH ge- lost in 25 cem H <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ge- lost in 25 cem H <sub>2</sub> O		KCl 100 g aufgefüllt zu $\frac{1}{10}$ Liter		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5 cem Lösung vom spec. Gew. 1,0711 + 20 cem H <sub>2</sub> O		KCN 5 Tropfen KCN- Lösung 0,5 g in 25 cem H <sub>2</sub> O		KCN 0,5 g gelöst in 25 cem H <sub>2</sub> O	
<i>E</i>	<i>p</i>	<i>E</i>	<i>p</i>	<i>E</i>	<i>p</i>	<i>E</i>	<i>p</i>	<i>E</i>	<i>p</i>	<i>E</i>	<i>p</i>	<i>E</i>	<i>p</i>
0,095	+ 12,5	0,095	+ 7,0	0,095	+ 3	0,095	+ 20,0	0,095	+ 16,5	0,0199	+ 6,0	0,0197	- 0,8
0,181	+ 16,0	0,181	+ 9,0	0,181	+ 21,5	0,181	+ 31,5	0,181	+ 22,0	0,0956	+ 4,0	0,095	- 4,0
0,333	25,5	0,333	13,0	0,333	29,0	0,333	+ 47,0	0,333	+ 33,0	0,183	4,0	0,181	- 8,0
0,665	11,0	0,665	+ 4,0	0,665	25,0	0,665	+ 52,0	0,665	29,0	0,335	±	0,333	- 20,0
0,887	- 4,5	0,887	- 17,0	0,887	9,0	0,887	+ 38,0	0,887	18,0	0,669	- 22,0	0,665	- 53,0
1,000	- 12,5	1,000	- 27,0	1,000	+ 1,0	1,000	+ 29,0	1,000	10,0	1,005	- 49,0	0,887	- 79,5
1,195	36,0	1,195	48,0	1,195	19,0	1,195	- 11,5	1,195	- 9,0	1,306	- 65,0	1,000	- 109,5
1,333	- 42,5	1,330	- 58,5	1,330	- 38,0	1,499	- 37,0	1,330	- 24,5	1,339	- 90,0	1,195	- 136,0
1,499	- 73,0	1,999	- 177,0	1,195	- 157,0	1,999	- 139	1,499	- 47,0	2,009	- 153,0	1,330	- 162,0
1,999	- 155,0	3,998	- 177,0	2,660	- 183,5	2,660	- 166	1,999	- 186,0	—	—	1,999	- 191,0
3,998	- 153,0	—	—	2,998	- 183,0	3,998	- 151	3,998	- 160,5	—	—	3,998	- 189,0
—	—	—	—	3,998	- 183,0	—	—	—	—	—	—	—	—

HgK zuge- setzt	HgNa zuge- setzt	HgH zuge- setzt	HgK zuge- setzt	HgNa zuge- setzt	Höhe der Hg- Stäule im Capillar- electrom. 290 mm	Höhe der Hg- Stäule im Capillar- electrom. 290 mm	Höhe der Hg- Stäule im Capillar- electrom. 290 mm	Höhe der Hg- Stäule im Capillar- electrom. 275 mm
- 159	- 172,0	- 176	- 187	- 154,0	—	—	—	—

Freiburg i. B., Physikalisches Institut der Universität, Januar 1892.

## VII. Die *piëzoelectrischen* Constanten des Quarzes und Turmalines; von E. Riecke und W. Voigt.

An einer anderen Stelle<sup>1)</sup> hat der Eine von uns vor etwa einem Jahre eine allgemeine Theorie der piëzo- und pyroelectrischen Erscheinungen an Krystallen gegeben, welche sich auf den drei Grundannahmen aufbaut, dass die electricischen Momente der Volumeneinheit an einer Stelle innerhalb eines irgendwie electricisch erregten Krystalles

1. nur Functionen sind von den ebenda stattfindenden Deformationen,

2. dass der Zusammenhang zwischen den drei electricischen Momenten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und den sechs Deformationsgrössen  $x_x$ ,  $y_y$ ,  $z_z$ ,  $y_z$ ,  $z_x$ ,  $x_y$  in einer für die Darstellung der Beobachtungen ausreichenden Annäherung durch *lineäre* Functionen gegeben wird, und

3. dass die Symmetrie der Krystallform maassgebend ist für das piëzo- und pyroelectrische Verhalten des Krystalles.

Aus diesen Grundannahmen ergeben sich für jede krystallographische Gruppe charakteristische Werthe für die electricischen Momente, welche je nach Umständen 1 bis 18 Coefficienten der lineären Functionen, die der Substanz individuellen piëzo-electrischen Constanten, enthalten. Dieselben Ausdrücke hat neustens der Andere von uns aus der Annahme abgeleitet<sup>2)</sup>, dass die Moleküle der Krystalle mit einem System electricischer Pole umgeben sind.

Ihre Anwendung auf bestimmte mechanische oder thermische Erregungsarten, d. h. bestimmte Werthe der Deformationsgrössen gestattet sowohl die electricische Vertheilung innerhalb des erregten Krystalles, als auch seine Wirkung auf äussere Punkte nach bekannten Methoden zu berechnen

1) Allgemeine Theorie der piëzo- und pyroelectrischen Erscheinungen an Krystallen von W. Voigt, Göttingen 1890. (Aus dem 36. Bd. der Abh. der Kgl. Ges. d. Wiss.)

2) E. Riecke, Nachr. von der Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Nr. 6. p. 191. 1891.

und die Vergleichung der Resultate der Theorie mit den für theoretische Behandlung geeigneten Beobachtungen der Herren J. und P. Curie, Röntgen, Czermak hat in allen Einzelheiten eine vollständige Uebereinstimmung ergeben. Indess sind jene Messungen, weil ohne Rücksicht auf eine Theorie angestellt und vielfach nur qualitativer Art, zu einer völlig befriedigenden Prüfung der Theorie nicht geeignet und es blieb demnach die Aufgabe, ausgedehntere quantitative Bestimmungen unter verschiedenen, der theoretischen Behandlung zugänglichen Umständen auszuführen und sie nach Berechnung der jeder Substanz individuellen piezoelectrischen Constanten mit den theoretischen Gesetzen zu vergleichen. Diese von uns an Quarz und Turmalin durchgeführten Untersuchungen sind im Folgenden dargestellt.

#### Die Grundformeln der Theorie.

Der den ersten beiden Annahmen entsprechende allgemeinste Ansatz für die Momente  $a$ ,  $b$ ,  $c$  der Volumeneinheit sei geschrieben:

$$(1) \quad \begin{cases} a = \epsilon_{11} x_x + \epsilon_{12} y_y + \epsilon_{13} z_z + \epsilon_{14} y_z + \epsilon_{15} z_x + \epsilon_{16} x_y, \\ b = \epsilon_{21} x_x + \epsilon_{22} y_y + \epsilon_{23} z_z + \epsilon_{24} y_z + \epsilon_{25} z_x + \epsilon_{26} x_y, \\ c = \epsilon_{31} x_x + \epsilon_{32} y_y + \epsilon_{33} z_z + \epsilon_{34} y_z + \epsilon_{35} z_x + \epsilon_{36} x_y; \end{cases}$$

die  $\epsilon_{hk}$ , welche im allgemeinen sämmtlich von einander unabhängig sind, stellen, wie oben gesagt, die *piezoelectrischen Constanten der Substanz* dar.

Die Krystallformen des Quarzes und Turmalines besitzen eine dreizählige Symmetrieaxe, welche wir zur  $Z$ -Axe wählen, die des ersteren ausserdem drei normal zur  $Z$ -Axe stehende zweizählige Symmetrieachsen, die des letzteren drei sie schneidende Symmetrieebenen. Führt man in dem obigen System ein, dass bei einer Drehung des Coordinatensystems um  $120^\circ$  die Beziehungen zwischen den Momenten und den Deformationsgrössen sich nicht ändern sollen, so folgt daraus, dass

$$\epsilon_{11} = -\epsilon_{13} = -\epsilon_{26}, \quad \epsilon_{22} = -\epsilon_{21} = -\epsilon_{16}, \quad \epsilon_{15} = \epsilon_{24}, \quad \epsilon_{14} = -\epsilon_{25}, \\ \epsilon_{31} = \epsilon_{32}, \quad \epsilon_{13} = \epsilon_{23} = \epsilon_{34} = \epsilon_{35} = \epsilon_{36} = 0$$

sein muss und es ergibt sich die vereinfachte Form:

$$(2) \quad \begin{cases} a = \epsilon_{11}(x_x - y_y) + \epsilon_{14}y_z + \epsilon_{15}z_x - \epsilon_{22}x_y, \\ b = -\epsilon_{22}(x_x - y_y) + \epsilon_{15}y_z - \epsilon_{14}z_x - \epsilon_{11}x_y, \\ c = \epsilon_{31}(x_x + y_y) + \epsilon_{33}z_x, \end{cases}$$

welche für alle Krystallssysteme gilt, die eine dreizählige Symmetrieaxe besitzen; für die *ocdoëdrische Gruppe* ist eine solche das einzige Symmetrieelement, für diese ist also obiges Werthsystem  $a, b, c$  sogleich auch das definitive.

Von den drei zweizähligen Symmetrieaxen, welche die Krystallform des Quarzes ausserdem charakterisiren, folgen zwei aus dem Vorhandensein einer einzigen. Legen wir diese eine in die  $X$ -Axe, so muss bei einer Drehung des Coordinatensystems um diese Axe um  $180^\circ$  der ursprüngliche Zusammenhang zwischen Momenten und Deformationsgrössen wieder auftreten. Dieses ergibt, dass

$$\epsilon_{15} = \epsilon_{22} = \epsilon_{31} = \epsilon_{33} = 0$$

sein muss und wir erhalten für die *trapezoëdrisch-tetartoëdrische Gruppe* (Quarz):

$$(3) \quad a = \epsilon_{11}(x_x - y_y) + \epsilon_{14}y_z, \quad b = -\epsilon_{14}z_x - \epsilon_{11}x_y, \quad c = 0.$$

Analog sind auch zwei der drei Symmetrieebenen des Turmalines unmittelbare Folgen der Existenz einer einzigen; legen wir diese in die  $YZ$ -Ebene, so muss ein zu ihr symmetrisch gelegenes System von Deformationen auch symmetrisch gelegene Momente ergeben. Dies ergibt, dass

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{14} = 0$$

sein muss, und es folgt sonach für die *zweite hemimorph-tetartoëdrische Gruppe* (Turmalin):

$$(4) \quad \begin{cases} a = \epsilon_{15}z_x - \epsilon_{22}x_y, \quad b = -\epsilon_{22}(x_x - y_y) + \epsilon_{15}y_z, \\ c = \epsilon_{31}(x_x + y_y) + \epsilon_{33}z_x. \end{cases}$$

Die vorstehende Gestalt der Grundformeln ist diejenige, welche *im allgemeinen* für die Anwendung am geeignetsten ist; für das specielle Problem rein piezoelectrischer Erregung eines Cylinders durch eine parallel der Längsaxe stattfindende Compression ist eine andere Form noch bequemer.

Da die Deformationsgrössen  $x_x \dots x_y$  in der Elasticitätstheorie als lineäre Functionen der Druckcomponenten  $X_x \dots X_y$  behandelt werden, so involviren die allgemeinen lineären Be-





in denen die  $c_{hk}$  die *Elasticitätsconstanten* der Substanz heissen. Aus ihnen folgen die Gleichungen:

$$(10) \begin{cases} -x_x = s_{11} X_x + s_{12} Y_y + s_{13} Z_z + s_{14} Y_z + s_{15} Z_x + s_{16} X_y, \\ -x_y = s_{61} X_x + s_{62} Y_y + s_{63} Z_z + s_{64} Y_z + s_{65} Z_x + s_{66} X_y, \end{cases}$$

in denen die  $s_{hk}$  die *Elasticitätsmoduln* der Substanz genannt werden.

Die Einführung dieser Relationen in (1) und (5) führt auf den Zusammenhang:

$$(11) \quad \delta_{ik} = \sum_k s_{ik} s_{hk}, \quad \varepsilon_{ih} = \sum_k \delta_{ik} c_{hk}.$$

Für die uns specieller interessirenden beiden Gruppen vereinfachen sich diese Formeln dadurch, dass von den  $c_{hk}$  und  $s_{hk}$

$$c_{15} = c_{16} = c_{25} = c_{26} = c_{35} = c_{36} = c_{45} = c_{46} = c_{34} = 0, \quad c_{11} = c_{22}, \quad c_{13} = c_{23},$$

$$c_{24} = -c_{14}, \quad c_{56} = c_{14}, \quad c_{44} = c_{55}, \quad c_{66} = \frac{c_{11} - c_{22}}{2},$$

$$s_{15} = s_{16} = s_{25} = s_{26} = s_{35} = s_{36} = s_{45} = s_{46} = s_{34} = 0, \quad s_{11} = s_{22}, \quad s_{13} = s_{23},$$

$$s_{24} = -s_{14}, \quad s_{56} = 2s_{14}, \quad s_{44} = s_{55}, \quad s_{66} = 2(s_{11} - s_{12}),$$

sind.

Hierdurch ergibt sich das System von Beziehungen: für die *trapezoëdrisch-tetartoëdrische Gruppe* (Quarz)

$$(12) \quad \begin{cases} \delta_{11} = \varepsilon_{11} (s_{11} - s_{12}) + \varepsilon_{14} s_{14}, \\ \delta_{14} = 2\varepsilon_{11} s_{14} + \varepsilon_{14} s_{44}; \\ \varepsilon_{11} = \delta_{11} (c_{11} - c_{12}) + \delta_{14} c_{14}, \\ \varepsilon_{14} = 2\delta_{11} c_{14} + \delta_{14} c_{44}; \end{cases}$$

für die *zweite hemimorph-tetartoëdrische Gruppe* (Turmalin)

$$(13) \quad \begin{cases} \delta_{22} = \varepsilon_{22} (s_{11} - s_{12}) - \varepsilon_{15} s_{14}, \\ \delta_{15} = \varepsilon_{15} s_{44} - 2\varepsilon_{22} s_{14}, \\ \delta_{31} = \varepsilon_{31} (s_{11} + s_{12}) + \varepsilon_{33} s_{13}, \\ \delta_{33} = 2\varepsilon_{31} s_{31} + \varepsilon_{33} s_{33}; \\ \varepsilon_{22} = \delta_{22} (c_{11} - c_{12}) - \delta_{15} c_{14}, \\ \varepsilon_{15} = \delta_{15} c_{44} - 2\delta_{22} c_{14}, \\ \varepsilon_{31} = \delta_{31} (c_{11} + c_{12}) + \delta_{33} c_{13}, \\ \varepsilon_{31} = 2\delta_{31} c_{31} + \delta_{33} c_{33}. \end{cases}$$

Die piezoelectrische Erregung eines Prismas durch einseitigen Druck.

Die allgemeinen Formeln wollen wir nun auf den Fall eines, in beliebiger Richtung aus einem Krystall ausgeschnittenen Cylinders anwenden, der parallel seiner Axe mit einer Kraft comprimirt wird, welche den Druck  $p$  auf die Querschnittseinheit ergibt. Ist die Richtung der Axe und somit des Druckes gegen die Coordinatenaxe durch die Richtungscosinus  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  gegeben, so nehmen die elastischen Drucke im Cylinder bekanntlich die Werthe an:

$$(14) \quad \begin{cases} X_x = p \gamma_1^2, & Y_y = p \gamma_2^2, & Z_z = p \gamma_3^2, \\ Y_z = p \gamma_2 \gamma_3, & Z_x = p \gamma_3 \gamma_1, & X_y = p \gamma_1 \gamma_2 \end{cases}$$

und es ergeben sich für die Momente die Ausdrücke

bei Quarz:

$$(15) \quad \begin{cases} -a = p(\delta_{11}(\gamma_1^2 - \gamma_2^2) + \delta_{14}\gamma_2\gamma_3) \\ +b = p(\delta_{14}\gamma_3 + 2\delta_{11}\gamma_2)\gamma_1, & c = 0, \end{cases}$$

bei Turmalin:

$$(16) \quad \begin{cases} -a = p(\delta_{15}\gamma_3 - 2\delta_{22}\gamma_2)\gamma_1, \\ +b = p(\delta_{22}(\gamma_1^2 - \gamma_2^2) - \delta_{15}\gamma_2\gamma_3), \\ -c = p(\delta_{31}(\gamma_1^2 + \gamma_2^2) + \delta_{33}\gamma_3^2). \end{cases}$$

Das Moment  $n$  nach einer beliebigen Richtung, deren Richtungscosinus  $\alpha, \beta, \gamma$  sind, folgt hieraus nach der Formel

$$(17) \quad n = a\alpha + b\beta + c\gamma.$$

Ist diese Richtung diejenige der äusseren Normale auf einem Oberflächenelement und zugleich im Innern des Cylinders, wie in unserem Falle thatsächlich,  $a, b, c$ , constant, so gibt  $n$  die Dichte der electrischen Ladung des betreffenden Oberflächenelementes, welche für alle äusseren Punkte mit der wirklichen electrischen Vertheilung äquivalent ist.

Von besonderem Interesse sind einige specielle Werthe der Momente, weil Beobachtungen der Hrn. J. und P. Curie sich auf sie beziehen.

Diese Forscher comprimirten Quarzparallelepipedons, welche mit ihren Flächen parallel den oben festgelegten Coor-

dinatenebenen lagen durch Drucke in den Gesamtbeträgen  $A, B, C$  parallel den drei Kanten und bestimmten die Electricitätsmengen  $m$ , die durch dieselben in Stanniol-Belegen, welche die Flächen normal zur  $X$ -Axe bedeckten, frei wurden. Diese Mengen sind, wie leicht zu sehen, gleich  $aq_x$ , wenn  $q_x$  die Grösse der Fläche bezeichnet.

Je nachdem der Druck parallel der  $X$ -,  $Y$ - oder  $Z$ -Axe ausgeübt wird, ergeben die obigen Formeln (15):

$$m_x = -A \delta_{11}, m_y = +B \frac{q_x}{q_y} \delta_{11}, m_z = 0.$$

Also ist die entwickelte Electricitätsmenge dem wirkenden Druck proportional, im ersten Falle von den Dimensionen des Prismas unabhängig, im zweiten mit dem Verhältniss der belegten und gedrückten Fläche proportional; der Proportionalitätsfactor ist in beiden Fällen entgegengesetzt gleich. Ein Druck parallel der  $Z$ -Axe entwickelt in den Belegen gar keine Ladung.

Dies sind dieselben Resultate, welche die Hrn. J. und P. Curie aus ihren Beobachtungen abgeleitet haben.

Von Turmalin benutzten sie ein analog orientirtes Parallelepipedon, welches auf den Flächen normal zur  $Z$ -Axe mit Stanniol belegt war. Hier ist die entwickelte Electricitätsmenge  $m$  durch  $c q_x$  gegeben und die obigen Formeln liefern, je nachdem die Drucke  $A, B, C$  parallel  $X, Y, Z$  wirken, die Resultate

$$m_x = -A \frac{q_x}{q_x} \delta_{11}, m_y = B \frac{q_x}{q_y} \delta_{31}, m_z = C \delta_{33}.$$

Diese Werthe fassen sich analog wie die obigen in Worte und geben die von Hrn. J. und P. Curie aus ihren Beobachtungen am Turmalin abgeleiteten Sätze. —

Die erschöpfende Prüfung der Formeln (15) und (16) und die Bestimmung der in ihnen auftretenden piezoelectrischen Moduln  $\delta_{hk}$ , welche nach (12) und (13) bei Kenntniss der Elasticitätsmoduln  $s_{hk}$  auch die Berechnung der piezoelectrischen Constanten  $\epsilon_{hk}$  gestattet, ist das Ziel der nunmehr zu beschreibenden Beobachtungen gewesen.

## Allgemeine Angaben über die Methode der Beobachtung.

Die untersuchten Krystallstücke besaßen die Form rechtwinkliger Prismen, deren Kanten gegen die Hauptaxen der Krystalle in bestimmter Weise orientirt waren. Um diese Prismen einem angemessenen Drucke in der Richtung einer Kante zu unterwerfen, hatten wir zu Anfang eine Hebelvorrichtung benützt; bei wiederholter Beobachtung stellten sich aber Schwankungen in den piezoelectrischen Ladungen heraus, welche nur durch eine ungleichmässige Vertheilung des Drucks zu erklären waren. Wir gingen daher zur directen Belastung der Prismen über und mit einer Ausnahme sind die Versuche über welche im Folgenden berichtet wird, mit directer Belastung erhalten. Die Anordnung des Apparates war eine etwas verschiedene, je nachdem die electricische Erregung auf denselben Flächen beobachtet wurde, welche dem Drucke unterworfen wurden, oder auf den Seitenflächen.

Im ersteren Falle war die Einrichtung folgende: Ein parallelepipedisches Messingstück *M* von  $13\frac{1}{2}$  cm Länge, 3 cm Breite,  $1\frac{1}{3}$  cm Höhe, war auf einem grossen mit Gewichten besetzten Holzklotze so befestigt, dass es über den Rand des Klotzes um 3 cm vorstand. Die Krystalle wurden von einer Klemme getragen, deren aus federnden Streifen von hartem Kupferbleche hergestellte Backen durch ein Hartgummistück von einander isolirt waren; an den Enden der Backen waren nach innen zu Blei- oder Kupferplatten angelöthet, deren Distanz so regulirt wurde, dass die Krystallstücke zwischen ihnen mit mässigem Drucke festgehalten wurden; auf der oberen Backe war aussen ein kleiner Stahlklotz befestigt, dachförmig abgeschrägt, sodass sich in seiner Mitte eine scharfe Kante von etwa  $\frac{1}{3}$  cm Länge bildete, parallel zu der Längsrichtung der Klemme. Die Krystalle wurden so von der Klemme gefasst, dass jene Kante genau über der Mitte der gepressten Krystallflächen lag. Die ganze Klemme mit dem von ihr gehaltenen Krystalle wurde auf das zu Anfang erwähnte Messingstück gestellt, so dass der Krystall auf dem überragenden Theile desselben sich befand und dass die Kante des kleinen Stahlklotzes seiner Längsrichtung parallel war. Nun wurde ein aus einem rechteckigen Rahmen bestehender Bügel über die Klemme gehängt, dessen oberes

horizontales Stück eine nach innen gekehrte scharfe Schneide besass; mit dieser wurde der Bügel über die an dem Stahlklötzchen befindliche Schneide gehängt, sodass der Berührungspunkt der Schneiden genau über der Mitte der gepressten Fläche sich befand; der Bügel trug an seinem unteren Querstücke einen starken Draht; an diesen wurde die Wagschale angehängt, welche die zur Belastung verwandten Gewichtsstücke aufnehmen sollte. Die untere Feder der Klemmen stand, wie man sieht, in unmittelbarer metallischer Berührung mit dem als Unterlage dienenden Messingstücke; sie wurde ein für allemal mit der Gasleitung verbunden. Der Holzblock, an welchem die ganze Vorrichtung befestigt war, war mit Stanniolstreifen überzogen und gleichfalls abgeleitet. Die obere Feder und damit auch die obere Endfläche des Krystalls wurde mit dem einen Quadrantenpaar eines von Stöhrer construirten Thomson'schen Electrometers verbunden; das andere Quadrantenpaar war abgeleitet; die Nadel wurde mit Hülfe einer trockenen Säule geladen. Die ganze Einrichtung befand sich auf einem festen Tische in einem Glaskasten, der auf seinen Innenseiten mit Messingdrahtgittern ausgekleidet war. Die Oberfläche des Tisches war gleichfalls mit Stanniol überzogen und abgeleitet; der die Wagschale tragende Draht ging durch eine Auskehlung des Randes nach unten. Mit Hülfe eines federnden Contactes konnte der die obere Krystallfläche mit dem Electrometer verbindende Draht mit der Gasleitung verbunden werden. Die Bewegung dieses Contactes erfolgte mit Hülfe einer Schnur, welche durch ein Loch in der Decke des Kastens in das Innere hineinging.

Sollte die electriche Ladung auf einer Seitenfläche der Krystalle beobachtet werden, so wurden die Klemmen entfernt, auf das Messingstück wurde zunächst eine Hartgummiplatte gelegt, und auf diese der Krystall gestellt, sodass er sich wieder auf dem überragenden Theile des Messingstückes *M* befand. Die zum Ueberhängen des Bügels dienenden Stahlklötzchen waren gleichfalls auf Hartgummiplatten befestigt und wurden mit diesen frei auf die oberen Flächen der Krystalle aufgesetzt, sodass ihre Kante genau über der Mitte der Flächen sich befand. Der Bügel und die von demselben getragenen Gewichte wurden dann in derselben Weise angebracht wie

früher. Die Seitenflächen der Krystalle, für welche die elektrische Ladung gemessen werden sollten, wurden mit Stanniol überzogen; sie wurden wieder von den beiden Backen einer federnden Klemme berührt, welche von der Seite her angeschoben werden konnte. Die eine der beiden von einander isolirten Federn wurde mit der Gasleitung, die andere mit dem einen Quadrantenpaar des Electrometers verbunden.

Bei jeder Beobachtungsreihe wurde zuerst die Empfindlichkeit des Electrometers bestimmt, indem dasselbe Quadrantenpaar, welches bei den piëzoelectrischen Versuchen mit der einen Fläche des Krystallprismas verbunden war, durch ein Clarkelement geladen wurde, dessen einer Pol zur Erde abgeleitet war. Durch einen eingeschalteten Commutator konnten die Verbindungen der Pole vertauscht werden. Es wurde hierauf das Clarkelement entfernt, die Verbindung des Quadrantenpaares mit der zu untersuchenden Krystallfläche und mit Hülfe des erwähnten Federcontactes die Verbindung mit der Gasleitung hergestellt. Diejenige Stellung, welche die Nadel des Electrometers unter diesen Umständen annimmt, wird im Folgenden als ihre Nullstellung bezeichnet. Das Krystallprisma wurde dauernd mit einem constanten Gewichte belastet, um ein möglichst gleichmässiges Anlegen der auf seine Endflächen drückenden Platten herbeizuführen. Dieses constante Gewicht schwankte je nach dem belasteten Querschnitte zwischen 3 und 4 kg. Durch Aufheben des Federcontactes wurde dann die Krystallfläche und das mit ihr verbundene Quadrantenpaar isolirt. Es wurde darauf geachtet, dass hierbei keine merkliche Verschiebung der Nullstellung eintrat, wie sie insbesondere beim Turmalin durch pyroelectrische Erregung herbeigeführt werden konnte. War eine solche Verschiebung nicht vorhanden, so wurden bei allen Versuchen 2 Kilogrammgewichte auf der Wagschale zugelegt und der hierdurch verursachte Ausschlag beobachtet. Hierauf wurde die Verbindung mit der Gasleitung wieder hergestellt und die Nadel in die Nullstellung zurückgeführt. Es wurde sodann von neuem der Contact unterbrochen, das zuvor aufgelegte 2 Kilogrammgewicht wieder abgenommen und der nun nach der entgegengesetzten Seite hin erfolgende Ausschlag gemessen. In dieser Weise wurden bei abwechselnder Belastung und Entlastung in der Regel sechs

Ausschläge nach der einen, sechs nach der anderen Seite hin bestimmt. Die Differenz der beiderseitigen Ablesungen gab ein Maass für die durch den Druck erzeugte electriche Ladung.

Die Bestimmung der Ruhelage für die abgelenkte Stellung des Electrometers wurde in folgender Weise ausgeführt. Beobachtet wurden die fünf ersten Umkehrpunkte; will man aus denselben die Ruhelage berechnen, so ist Rücksicht zu nehmen einerseits auf die Dämpfung andererseits auf die Verschiebung der Ruhelage durch die Zerstreuung der Electricität. Es werde angenommen, dass diese Verschiebung der Zeit proportional ist; es sei ferner  $x$  die Einstellung der Nadel, wie sie bei Abwesenheit der Zerstreuung eintreten würde,  $\alpha$  der erste Ausschlag,  $\xi$  die während einer Schwingungsdauer der Nadel eintretende Verschiebung der Ruhelage,  $q$  das Dämpfungsverhältniss. Dann gelten für die aufeinanderfolgenden Umkehrpunkte folgende Formeln:

$$\begin{aligned} a_1 &= x + \frac{1}{2}\xi + \alpha \\ a_2 &= x + \frac{3}{2}\xi - \alpha/q \\ a_3 &= x + \frac{5}{2}\xi + \alpha/q^2 \\ a_4 &= x + \frac{7}{2}\xi - \alpha/q^3 \\ a_5 &= x + \frac{9}{2}\xi + \alpha/q^4 \end{aligned}$$

Die in gewöhnlicher Weise aus dem ersten und zweiten, dem vierten und fünften Umkehrpunkt berechneten Ruhelagen sind:

$$x_1 = a_2 + \frac{a_1 - a_3}{1 + q}, \quad x_4 = a_5 + \frac{a_4 - a_6}{1 + q}.$$

Mit Hülfe dieser ergibt sich

$$x = x_1 - (x_4 - x_1) \frac{1 + 3q}{6(1 + q)}.$$

Bildet man aus den in dieser Weise für Belastung und Entlastung berechneten Einstellungen die Differenz, so erhält man das Doppelte des Scalenausschlages, welcher einer Belastung von 2 Kilogrammgewichten entspricht. Dividirt man den durch 1 kg erzeugten Ausschlag durch den von einem Clarkelement erzeugten, so repräsentirt die gefundene Zahl das Potential, zu welchem die mit der betreffenden Krystallfläche verbundenen Quadranten geladen werden, ausgedrückt in der electromotorischen Kraft des Clarkelementes. Ist  $Q$  die Capacität



der Quadranten,  $X$  die Capacität der die Krystallfläche berührenden Metallplatte, sowie der Drähte, durch welche die Verbindung mit dem Electrometer hergestellt wird, ist ausserdem  $V$  das Potential bis zu welchem jenes Leitersystem geladen wird, so ist die entwickelte Electricitätsmenge

$$e = (Q + X) V.$$

Kann der Werth von  $X$  für die verschiedenen der Beobachtung unterworfenen Krystalle als gleich betrachtet werden, so sind die entwickelten Electricitätsmengen proportional mit  $V$ , es sind also die Werthe von  $V$  ein relatives Maass derselben. Ob eine solche Annahme zulässig ist, wird dadurch zu prüfen sein, dass man die Capacität  $Q + X$  mit der Capacität  $K$  eines und desselben unveränderlichen Conductors vergleicht. Stellen sich für das Verhältniss  $(Q + X) : K$  bei Benutzung der verschiedenen Krystalle übereinstimmende Werthe heraus, so kommen die Unterschiede der Capacitäten  $X$  nicht in Betracht; die gefundenen Werthe von  $V$  sind ohne weitere Reduction zur Vergleichung der piezoelectrischen Ladungen zu verwenden. Um die angegebene Prüfung auszuführen, wurde in demselben Kasten, welcher die übrigen Apparate umschloss, noch ein Luftcondensator aufgestellt, dessen Capacität  $K$  durch Verbindung mit den Quadranten des Electrometers der Capacität  $Q + X$  noch hinzugefügt werden konnte. Dieselbe durch eine Belastung von zwei Kilogrammgewichten erzeugte Electricitätsmenge  $e$  vertheilte sich dann das einmal auf ein Leitersystem von der Capacität  $Q + X$ , das anderemal auf ein System von der Capacität  $Q + K + X$ ; sind  $\alpha$  und  $\beta$  die entsprechenden Ausschläge des Electrometers, so ist

$$\frac{Q + X}{Q + X + K} = \frac{\beta}{\alpha}$$

$$Q + X = \frac{\beta}{\alpha - \beta} K.$$

Wird die Capacität des Condensators in absolutem Maasse ausgedrückt, so ist auch die Capacität  $Q + X$  in diesem bestimmt; dann sind aber auch die entwickelten Electricitätsmengen nach absolutem Maasse zu berechnen.

Die vorstehenden Bemerkungen erläutern wir noch durch ausführlichere Mittheilung einer Beobachtungsreihe, welche mit

dem Turmalin *D* angestellt worden war. Wir geben zunächst die bei Belastung und Entlastung beobachteten Umkehrpunkte; die über den einzelnen Vertikalkolumnen stehenden Zahlen geben die zeitliche Folge der Beobachtungssätze an.

Belastung.

1	3	5	7	9	11	13
848,0	847,3	847,9	847,1	847,9	847,8	846,7
816,0	815,0	815,0	815,1	815,1	814,1	814,0
839,2	838,4	838,7	838,2	838,9	838,7	837,6
822,0	821,0	820,9	821,0	821,0	820,3	819,9
834,4	833,3	833,6	833,2	833,9	833,4	832,3

Entlastung.

2	4	6	8	10	12	14
758,0	758,7	758,7	758,0	758,0	759,0	758,8
791,7	791,8	791,4	791,1	791,1	791,7	791,0
767,5	767,9	767,8	767,2	767,2	768,0	767,9
785,8	785,9	785,6	785,1	785,0	785,7	785,1
773,1	773,1	773,0	772,4	772,4	773,2	772,9

Die hieraus mit  $q = 1,38$  berechneten Einstellungen sind

Belastung.			Entlastung.		
$x_1$	$x_4$	$x$	$x_1$	$x_4$	$x$
829,4	829,2	829,5	777,6	778,4	777,3
828,5	828,2	828,6	778,0	778,4	777,9
828,8	828,3	829,0	777,7	778,2	777,5
828,5	828,1	828,6	777,2	777,7	777,0
828,8	828,5	828,9	777,3	777,6	777,2
828,2	828,0	828,3	778,0	778,4	777,9
827,7	827,1	827,9	777,5	778,0	777,3

Mit Berücksichtigung der während der Beobachtungen eintretenden kleinen Verschiebungen des Nullpunktes berechnet sich hieraus der doppelte Ausschlag für eine Belastung von 2 kg zu 51,15 Scalentheilen.

Gleichzeitig gab ein Clarkelement einen doppelten Ausschlag von 134,4 Scalentheilen. Einer Belastung von 1 kg entspricht somit ein Potential von 0,1902 Clark.

Die Mittel aus den bei Belastung und Entlastung für  $x$  gefundenen Werthen sind 828,69 und 777,44.

Gleichzeitig wurden vor den einzelnen Beobachtungssätzen die im Folgenden aufgeführten Nullpunkte des Electrometers beobachtet.

803,2	803,1	803,1	803,1	803,2	803,2	803,1
803,1	803,2	803,2	803,1	803,1	803,1	803,1

Im Mittel ist der Nullpunkt 803,13. Die durch Belastung erzeugte Ablenkung ist hiernach 25,56, die durch Entlastung erzeugte 25,69. Die Summe dieser beiden sehr nahe gleichen Ablenkungen ist 51,25; die kleine Abweichung von dem vorhergehend angegebenen Werthe rührt daher, dass bei directem Mittelnehmen aus einer gleichgrossen Zahl von beiderseitigen Einstellungen die Verschiebungen des Nullpunktes nicht berücksichtigt werden.

#### Die untersuchten Quarzprismen.

Das Material zu den Beobachtungen am Quarz lieferte derselbe Krystall, der Voigt<sup>1)</sup> zur Bestimmung der Elasticitätsconstanten gedient hatte.

Es wurden zunächst drei Prismen bei den Versuchen benutzt, welche im Folgenden durch *B*, *C* und *D* bezeichnet sind. Alle drei waren aus einer und derselben Platte geschnitten, welche parallel der *YZ*-Ebene des Coordinatensystems, also senkrecht zu einer polaren Queraxe *X* des Krystalles lag. Die Dicken der Platten gemessen in der Richtung der *X*-Axe waren in cm

<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
0,603	0,600	0,602.

Um die Lage der Prismen in der Ebene *YZ* zu bestimmen, geben wir die Winkel an, welche ihre Höhen oder Seiten mit der Richtung der *Z*-Axe einschliessen. Die Winkel sind positiv gerechnet in dem Sinne einer Drehung von der *Z*-Axe zu der *Y*-Axe.

Quarz	Höhe	Winkel gegen die <i>Z</i> -Axe
<i>B</i>	1,696	45°
<i>C</i>	1,645	135°
<i>D</i>	1,079	22 $\frac{1}{2}$ °
	1,099	112 $\frac{1}{2}$ °

Der Quarz *B* wurde hierauf senkrecht zu seiner Höhe in zwei gleiche Stücke getheilt, welche durch *B*<sub>1</sub> und *B*<sub>2</sub> bezeichnet

1) W. Voigt, Wied. Ann. 31. p. 701. 1887.

werden sollen. Die Längen ihrer Seiten und ihre Orientirung gegen die *Z*-Axe sind im Folgenden angegeben.

Quarz	Seitenlänge	Winkel gegen die <i>Z</i> -Axe
$B_1$	0,784	45°
	0,715	135°
$B_2$	0,782	45°
	0,714	135°

Die belegte Fläche, auf welcher die electricische Ladung gemessen wurde, war bei allen Krystallen die zur *X*-Axe senkrecht stehende. Die Prismen *B* und *C* wurden nur parallel ihren Höhen, also in den Azimuten 45° und 135° gepresst; bei *D* wurde der Druck in der Richtung der beiden Seiten, also in den Azimuten 22½° und 112½°, angewandt. Ebenso bei den beiden Stücken  $B_1$  und  $B_2$ , entsprechend den Azimuten 45° und 135°.

Endlich wurden die Prismen  $B_1$  und  $B_2$  auch noch in der Richtung der *X*-Axe gedrückt und die auf den gedrückten Flächen selbst erregten Electricitätsmengen gemessen. Abgesehen von dem Vorzeichen entsprechen dieselben, wie schon aus den Versuchen von Curie bekannt ist, den Ladungen, welche durch einen Druck in der Richtung der *Y*-Axe auf denselben Flächen erzeugt wird. Man erhält also auf diese Weise indirect die Ladung für das Azimut 90° des in der *YZ*-Ebene ausgeübten Druckes.

Zusammenstellung der mit den Quarzprismen erhaltenen  
Beobachtungsergebnisse.

In den allgemeinen für die piezoelectrischen Momente des Quarzes aufgestellten Gleichungen (15) haben wir  $\gamma_1 = 0$ ,  $\gamma_2 = \sin \vartheta$ ,  $\gamma_3 = \cos \vartheta$  zu setzen, wenn wir unter  $\vartheta$  das Azimut der Druckrichtung in dem zuvor festgestellten Sinne verstehen. Wir bezeichnen ferner durch  $m_x$  die ganze auf der belegten Fläche erzeugte Ladung, durch  $q_x$  den Inhalt derselben. Das electricische Moment der Volumeinheit ist dann  $a = m_x / q_x$ ; ist ferner  $p$  das Gewicht, mit welchem der Quarz belastet wird,  $q$  der Querschnitt der gepressten Fläche, so ist der auf die Flächeneinheit kommende Druck gleich  $p/q$  und der allgemeinen Theorie zur Folge gilt dann die Gleichung:

$$-\frac{m_x}{p} \cdot \frac{q}{q_x} = -\delta_{11} \sin^2 \vartheta + \delta_{14} \sin \vartheta \cos \vartheta.$$

Wir theilen nun im Folgenden die Resultate der Beobachtungen mit.

1. Azimut der Druckrichtung  $22\frac{1}{2}^{\circ}$ . Quarz *D*.

Doppel- ausschlag auf 2 kg	Doppel- ausschlag auf 1 Clark	$m_x$ in Clark	$\frac{m_x}{p} \cdot \frac{q}{q_x}$
23,9	145,6	0,164	0,046
23,6	141,6	0,166	0,045
19,1	126,0	0,131	0,042
Mittel			0,044

2. Azimut der Druckrichtung  $45^{\circ}$ .

Quarz	Doppel- ausschlag auf 2 kg	Doppel- ausschlag auf 1 Clark	$m_x$ in Clark	$\frac{m_x}{p} \cdot \frac{q}{q_x}$
<i>B</i>	82,3	127,6	0,645	0,115
<i>B</i>	96,1	141,8	0,677	0,120
<i>B</i>	90,6	141,9	0,638	0,113
<i>B<sub>I</sub></i>	48,0	145,1	0,331	0,127
<i>B<sub>I</sub></i>	45,7	145,3	0,314	0,120
<i>B<sub>II</sub></i>	45,6	145,1	0,314	0,119
Mittel			0,119	

3. Azimuth der Druckrichtung  $90^{\circ}$ .

Quarz	Doppel- ausschlag auf 2 kg	Doppel- ausschlag auf 1 Clark	$m_x$ in Clark	$\frac{m_x}{p}$
<i>B<sub>I</sub></i>	54,4	145,3	0,374	0,187
<i>B<sub>I</sub></i>	55,4	145,3	0,381	0,190
<i>B<sub>II</sub></i>	53,9	145,3	0,371	0,185
<i>B<sub>II</sub></i>	53,4	145,6	0,367	0,183
Mittel			0,186	

4. Azimut der Druckrichtung  $112\frac{1}{2}^{\circ}$ . Quarz *D*.

Doppel- ausschlag auf 2 kg	Doppel- ausschlag auf 1 Clark	$m_x$ in Clark	$\frac{m_x}{p} \cdot \frac{q}{q_x}$
82,4	145,6	0,566	0,155
68,7	125,8	0,546	0,149
80,3	141,8	0,566	0,155
74,6	141,9	0,526	0,144
Mittel			0,151

5. Azimut der Druckrichtung 135°.

Quarz	Doppel- ausschlag auf 2 kg	Doppel- ausschlag auf 1 Clark	$m_x$ in Clark	$\frac{m_x}{p} \cdot \frac{q}{q_x}$
<i>C</i>	63,8	140,7	0,453	0,083
<i>C</i>	47,2	127,2	0,371	0,067
<i>C</i>	56,7	141,6	0,400	0,073
<i>C</i>	54,8	141,9	0,386	0,070
<i>B<sub>I</sub></i>	28,7	145,1	0,198	0,083
<i>B<sub>II</sub></i>	26,9	145,1	0,185	0,078
Mittel				0,076

Berechnung der piezoelectrischen Moduln des Quarzes.

Berechnet man aus den Gleichungen, welche den vorhergehenden Druckrichtungen und electrischen Momenten entsprechen, die Moduln  $\delta_{11}$  und  $\delta_{14}$  nach der Methode der kleinsten Quadrate, so ergibt sich

$$\delta_{11} = 0,1908 \text{ und } \delta_{14} = -0,0431.$$

Die mit Hülfe dieser Constanten berechneten Werthe von  $m_x/p \cdot q/q_x$  sind im Folgenden mit den beobachteten zusammengestellt.

$\frac{m_x}{p} \cdot \frac{q}{q_x}$	22½°	45°	90°	112½°	135°
beob.	0,044	0,119	0,186	0,151	0,076
berechn.	0,043	0,117	0,191	0,148	0,074.

Die Uebereinstimmung ist, wie man sieht, eine befriedigende.

Das piezoelectrische Moment in der Richtung der *X*-Axe für Druckrichtungen, welche innerhalb der *YX*-Ebene liegen, wird hiernach dargestellt durch die Formel

$$v = 0,1908 \sin^2 \vartheta + 0,0431 \sin \vartheta \cos \vartheta.$$

Das Moment ist Null für  $\vartheta_0 = 0$  und  $\vartheta_0 = -12^\circ 44'$ . Es erreicht ein Maximum 0,1933 für  $\vartheta = 83^\circ 38'$ , ein Minimum  $-0,0024$  für  $\vartheta = -6^\circ 22'$ .

Die untersuchten Turmalinprismen.

Es waren für die Untersuchung vier Prismen aus dem von Voigt<sup>1)</sup> auf seine Elasticitätsverhältnisse untersuchten Krystall, einem brasilianischen von grüner Farbe, geschnitten worden,

1) W. Voigt, Wied. Ann. 41. 712. 1890.

welche im Folgenden durch *A*, *B*, *C*, *D* bezeichnet werden. Ihre Länge, Breite und Höhe, soweit ihre Kenntniss für die Berechnung nothwendig ist, wird in der folgenden Tabelle in cm angegeben.

	<i>l</i>	<i>b</i>	<i>h</i>
<i>A</i>	1,159	0,595	0,519
<i>C</i>	0,892		0,538
<i>D</i>	1,206		0,689.

Die Orientirung der Prismen gegen die Axen des Krystalles wird durch die Richtungscosinusse ihrer Kanten bestimmt; dabei ist das Coordinatensystem, wie oben gesagt, so gewählt, dass die *Z*-Axe mit der dreizähligen Hauptaxe, die *YZ*-Ebene mit einer Symmetrieebene des Krystalles zusammenfällt. Dann ergibt sich die folgende Zusammenstellung der Richtungscosinusse:

Turmalin		<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
<i>A</i>	<i>l</i>	1	0	0
	<i>b</i>	0	1	0
	<i>h</i>	0	0	1
<i>B</i>	<i>l</i>	0	1	0
	<i>b</i>	1	0	0
	<i>h</i>	0	0	1
<i>C</i>	<i>l</i>	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
	<i>b</i>	1	0	0
	<i>h</i>	0	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
<i>D</i>	<i>l</i>	0	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
	<i>b</i>	1	0	0
	<i>h</i>	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$

Zusammenstellung der mit den Turmalinprismen erhaltenen Beobachtungsergebnisse.

1. Die Druckrichtung liegt parallel der *Z*-Axe; Beobachtung der Ladung auf einer zu der *Z*-Axe senkrechten Fläche.

Turmalin	Doppel- ausschlag für 2 kg	Doppel- ausschlag für 1 Clark	Potential für 1 kg in Clark
<i>A</i>	47,51	135,3	0,1755
<i>B</i>	46,18	135,3	0,1706
<i>B</i>	46,41	135,3	0,1715
<i>B</i>	47,51	138,4	0,1716
Mittel			0,1723



2. Die Druckrichtung liegt parallel der *Y*-Axe; Beobachtung der Ladung auf einer zu der *Y*-Axe senkrechten Fläche.

Turmalin	Doppel- ausschlag für 2 kg	Doppel- ausschlag für 1 Clark	Potential für 1 kg in Clark
<i>A</i>	5,18	136,1	0,0190
<i>B</i>	6,10	138,5	0,0220
Mittel			0,0205

Hier war bei der Beobachtung mit *A* noch die Hebelvorrichtung gebraucht worden.

3. Die Richtungscosinusse der Druckrichtung sind  $0, 1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}$ ; Beobachtung der Ladung auf der zu der Druckrichtung senkrechten Fläche.

Turmalin	Doppel- ausschlag für 2 kg	Doppel- ausschlag für 1 Clark	Potential für 1 kg in Clark
<i>C</i>	47,17	134,4	0,1754
<i>D</i>	47,94	134,4	0,1784
Mittel			0,1769

4. Die Richtungscosinusse der Druckrichtung sind  $0, -1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}$ ; Beobachtung der Ladung auf der zu der Druckrichtung senkrechten Fläche.

Turmalin	Doppel- ausschlag für 2 kg	Doppel- ausschlag für 1 Clark	Potential für 1 kg in Clark
<i>C</i>	51,11	134,4	0,1900
<i>C</i>	51,80	135,3	0,1915
<i>D</i>	51,15	134,4	0,1902
Mittel			0,1906

5. Druckrichtung parallel der *X*-Axe. Beobachtung der Ladung auf der zur *Z*-Axe senkrechten Fläche.

Turmalin	Doppel- ausschlag für 2 kg	Doppel- ausschlag für 1 Clark	Potential für 1 kg in Clark
<i>A</i>	17,05	138,5	0,0615

6. Druckrichtung parallel der *Y*-Axe. Beobachtung der Ladung auf der zu der *Z*-Axe senkrechten Fläche.

Turmalin	Doppel- ausschlag für 2 kg	Doppel- ausschlag für 1 Clark	Potential für 1 kg in Clark
<i>A</i>	7,75	138,4	0,0280

7. Richtungscosinusse der Druckrichtung 0,  $-1/\sqrt{2}$ ,  $1/\sqrt{2}$ ; Beobachtung der Ladung in der Richtung 0,  $1/\sqrt{2}$ ,  $1/\sqrt{2}$ .

Turmalin	Doppel- ausschlag für 2 kg	Doppel- ausschlag für 1 Clark	Potential für 1 kg in Clark
<i>D</i>	27,05	138,4	0,0977
<i>D</i>	26,59	138,5	0,0959
Mittel 0,0968			

8. Vergleichende Messung der bei den Turmalinen *C* und *D* auftretenden seitlichen Ladungen, wenn bei *C* die Richtungscosinusse des Druckes 0,  $1/\sqrt{2}$ ,  $1/\sqrt{2}$ , die der Ladung 0,  $-1/\sqrt{2}$ ,  $1/\sqrt{2}$  sind, während *D* unter denselben Verhältnissen beobachtet wurde wie zuvor.

Turmalin	Doppel- ausschlag für 2 kg	Doppel- ausschlag für 1 Clark	Potential für 1 kg in Clark
<i>C</i>	16,86	136,4	0,0618
<i>D</i>	25,07	136,4	0,0919

Diese beiden Beobachtungen sind nicht im unmittelbaren Zusammenhange mit den übrigen angestellt worden, sondern von denselben durch einen Zeitraum von einem Monat getrennt. Da der gefundene Potentialwerth bei *D* erheblich kleiner ist als die früheren Werthe, so ist nur das aus den Beobachtungen sich ergebende Verhältniss der Ladungen von *C* und *D* im Folgenden benutzt.

Berechnung der piëzoelectrischen Moduln des Turmalins.

Wir haben nach dem früheren für die electrischen Momente in der Richtung der drei Axen die Gleichungen:

$$\begin{aligned}\frac{a}{p} &= 2\gamma_1\gamma_2\delta_{22} - \gamma_1\gamma_3\delta_{15}, \\ \frac{b}{p} &= (\gamma_1^2 - \gamma_2^2)\delta_{22} - \gamma_2\gamma_3\delta_{15}, \\ \frac{c}{p} &= -\delta_{31} + (\delta_{31} - \delta_{33})\gamma_3^2.\end{aligned}$$

Wenden wir diese Formeln auf die im Vorhergehenden mitgetheilten Beobachtungsergebnisse an, so ergeben sich die folgenden Gleichungen zur Berechnung der piezoelectrischen Moduln:

$$1. -\delta_{33} = 0,172$$

$$2. \delta_{22} = 0,020$$

$$3. -\delta_{15} - \delta_{33} - \delta_{31} - \delta_{22} = 2\sqrt{2} \times 0,1769 = 0,500$$

$$4. -\delta_{15} - \delta_{33} - \delta_{31} + \delta_{22} = 2\sqrt{2} \times 0,1906 = 0,539$$

$$5. -\delta_{31} = 0,0615 \frac{0,519}{1,159} = 0,027$$

$$6. -\delta_{31} = 0,0280 \frac{0,519}{0,595} = 0,025$$

$$7. -\delta_{15} + \delta_{22} + \delta_{33} + \delta_{31} = 2\sqrt{2} \times 0,0968 \cdot \frac{0,689}{1,206} = 0,156$$

$$8. \frac{-\delta_{15} - \delta_{33} + \delta_{31} + \delta_{22}}{-\delta_{15} + \delta_{22} + \delta_{33} + \delta_{31}} = \frac{0,0618}{0,0919} \times \frac{0,538}{0,892} \times \frac{1,206}{0,689}$$

oder in Verbindung mit 7

$$8'. -\delta_{15} - \delta_{22} + \delta_{33} + \delta_{31} = 2\sqrt{2} \times 0,0651 \cdot \frac{0,538}{0,892} = 0,111.$$

Aus 3 und 4 ergibt sich:

$$\delta_{22} = 0,019 \text{ und } -\delta_{15} - \delta_{33} - \delta_{31} = 0,519.$$

Aus 7 und 8'

$$\delta_{22} = 0,022 \text{ und } -\delta_{15} + \delta_{33} + \delta_{31} = 0,133,$$

woraus

$$\delta_{15} = -0,326 \text{ und } \delta_{33} + \delta_{31} = -0,193.$$

Aus 5 und 6 ergibt sich im Mittel

$$\delta_{31} = -0,026$$

und in Verbindung mit dem für  $\delta_{33} + \delta_{31}$  gefundenen Werthe

$$\delta_{33} = -0,167.$$

Man hat somit schliesslich die folgenden Werthe der piezoelectrischen Moduln des Turmalins:

$$\delta_{16} = -0,326, \quad \delta_{22} = \begin{cases} 0,020 \\ 0,019 \\ 0,022 \end{cases} \quad \text{im Mittel } \delta_{22} = 0,020$$

$$\delta_{31} = \begin{cases} -0,027 \\ -0,025 \end{cases} \quad \text{im Mittel } \delta_{31} = -0,026$$

$$\delta_{33} = \begin{cases} -0,172 \\ -0,167 \end{cases} \quad \text{im Mittel } \delta_{33} = -0,169.$$

Die Uebereinstimmung der Einzelwerthe kann als eine befriedigende bezeichnet werden, wenn man berücksichtigt, dass die Moduln  $\delta_{22}$  und  $\delta_{31}$  aus kleinen Ausschlägen oder kleinen Differenzen grösserer Ausschläge zu berechnen sind und dass überdies kleine Abweichungen in der Richtung des Druckes sehr bedeutende Aenderungen des electricischen Momentes gerade bei den hier zur Geltung kommenden Richtungen bedingen.

#### Die piezoelectricischen Moduln in absolutem Maasse.

Als Maass für die durch den ausgeübten Druck entwickelten Electricitätsmengen haben wir bisher das in der Einheit des Clarkelementes ausgedrückte Potential betrachtet, bis zu welchem die mit den Krystallflächen verbundenen Quadranten des Electrometers geladen wurden. Dies ist nur dann richtig, wenn die Unterschiede zwischen den Capacitäten der verschiedenen Krystalle zu vernachlässigen sind gegenüber der Capacität der Quadranten und des unveränderlichen zur Herstellung der Verbindungen dienenden Leitersystems. Die Zulässigkeit dieser Annahme wurde in der schon früher angegebenen Weise geprüft durch Vergleichung der Capacität  $Q + X$  der Quadranten, der mit ihnen verbundenen Leitung und der Krystallflächen mit der Capacität  $K$  eines Luftcondensators. Die mit und ohne Condensator beobachteten Ausschläge des Electrometers sind in der folgenden Tabelle mit den daraus berechneten Werthen von  $(Q + X)/K$  zusammengestellt. Es muss erwähnt werden, dass diese Zahlen aus Versuchsreihen berechnet wurden, welche mit der Hebelvorrichtung angestellt waren. Die Benutzung derselben schien aber unbedenklich, da es sich hier nur um die Constanz der durch eine bestimmte

Belastung erzeugten Electricitätsmengen handelt, die Orientirung der Druckrichtung gegen die Kanten des Turmalins gleichgültig ist.

Turmalin	Ausschlag ohne Condensator	Ausschlag mit Condensator	$\frac{Q + X}{K}$	Mittel- werth
A	91,9	47,8	1,084	1,100
	88,7	46,8	1,117	
B	95,5	49,2	1,065	1,094
	92,8	48,0	1,071	
	92,8	49,4	1,145	
C (l)	93,3	48,8	1,096	1,098
	99,9	52,0	1,088	
	87,5	46,2	1,110	
C (k)	105,9	55,5	1,101	1,101
D (l)	105,1	54,1	1,061	1,089
	106,2	55,2	1,082	
	105,7	54,5	1,064	
	95,0	50,8	1,150	
D (k)	85,7	44,8	1,095	1,095

Bei C und D bedeuten die beigesetzten *l* und *k*, dass das eine mal parallel der langen, das anderemal parallel der kurzen Kante gedrückt wurde. Im Mittel ist:

$$\frac{Q + X}{K} = 1,096.$$

In der vorläufigen Mittheilung, welche wir über unsere Untersuchung in den Nachrichten von der Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 1891, p. 247 gemacht haben, ist für  $Q + X$  der Werth 57 cm angegeben. Diesem Werthe liegt eine directe Berechnung der Capacität  $K$  aus dem Abstand und dem Durchmesser der Condensatorplatten zu Grunde. Der so gefundene Werth  $K=52$  war aber sicher zu klein, weil bei demselben die Capacität von ziemlich grossen, theilweise mit Schellack isolirten Conductorthellen nicht berücksichtigt war, welche als Träger und Gegengewichte für die vertical stehenden Condensatorplatten dienten. Eine genauere Bestimmung der Capacität auf theoretischem Wege war bei der complicirten Anordnung des Apparates nicht möglich und es blieb nur übrig, durch eine besondere Versuchsreihe den Werth von  $K$  zu ermitteln.

Wir bedienten uns zu diesem Zweck, mit einer kleinen Abänderung, der von Maxwell in seinem Treatise Bd. 2. p. 375 angegeben Methode. Die Collectorplatte des Condensators wurde mit Hülfe eines Stimmgabelunterbrechers abwechselnd mit dem einen Pol einer Säule von 4 bis 5 Daniell'schen Elementen und mit dem einen Pole eines sehr empfindlichen Thomson'schen Galvanometers verbunden. Die Condensatorplatte, der andere Pol der Säule, sowie der andere Pol des Galvanometers, waren mit der Gasleitung verbunden. Mit Hülfe eines gewöhnlichen Commutators konnten die Verbindungen zwischen den Polen der Daniell'schen Säule einerseits, der Collectorplatte und der Gasleitung andererseits vertauscht werden. Bezeichnen wir durch  $E$  die electromotorische Kraft der Säule, durch  $n$  die Anzahl der Doppelschwingungen, welche von der Stimmgabel in 1 Secunde ausgeführt werden, so ist die Menge der Electricität, welche in 1 Secunde durch das Galvanometer entladen wird:

$$i = nEK.$$

Die Pole der Säule wurden hierauf durch einen Widerstand von 22000 Ohm verbunden, das Thomson'sche Galvanometer im Nebenschluss zwischen zwei Punkte des so gebildeten Kreises eingeschaltet, welche durch einen Widerstand von 1 Ohm von einander getrennt waren; die Spannung zwischen den Polen des Galvanometers war hiernach  $E/22000$ .

Der Widerstand des Galvanometers war gleich 15610 Ohm, also im electrostatischem Maasse gleich:

$$\frac{15610 \times 10^9}{v^2};$$

die Stromstärke in electrostatischem Maasse ist hiernach:

$$J = \frac{E}{22000} \times \frac{v^2}{15610 \times 10^9}.$$

Durch Division der beiden Gleichungen ergibt sich:

$$K = \frac{v^2}{n \times 22000 \times 15610 \times 10^9} \times \frac{i}{J}.$$

Zur Bestimmung der Schwingungszahl  $n$  der Stimmgabel wurde dieselbe als Unterbrecher eines Ruhmkorff'schen Funkeninductors benutzt und es wurden die sehr kleinen inducirten Funken mit Hülfe eines kleinen Hohlspiegels auf

eine rotirende Trommel projecirt, welche mit photographischen Papier (Eastman's transparent film) überzogen war. Durch eine langsame Bewegung des Hohlspiegels wurde erreicht, dass die Funkenbilder auf der Trommel eine Schraubenlinie erfüllten. Indem man nun die Anzahl der Funken, welche innerhalb einer gemessenen Zeit zu Stande kamen, abzählte, erhielt man leicht mit einer erheblichen Genauigkeit die gesuchte Anzahl  $n$  der einer Secunde entsprechenden. Das Mittel aus mehreren gut stimmenden Beobachtungen ergab:

$$n = 31,47.$$

Mit Rücksicht auf diesen Werth von  $n$ , sowie mit  $v = 3,012 \times 10^{10}$  wird:

$$K = 83,8 \times \frac{i}{J}.$$

Die Beobachtungen geben zunächst die Capacität des Condensators zusammen mit der Capacität der Drähte, welche den Condensator mit dem Stimmgabelunterbrecher verbinden. Hierzu war theilweise dieselbe Leitung benutzt, welche früher zu der Verbindung des Condensators mit dem Electrometer gedient hatte; die Drähte waren zum Theil durch Messingröhren geführt, von deren Wandung sie durch Schellack isolirt waren. Um die Capacität des Condensators für sich zu erhalten, wurde in derselben Weise wie zuvor die Capacität  $K'$  der Verbindung bestimmt, die Capacität des Condensators allein war dann  $K - K'$ . Es wurden im Ganzen drei Capacitätsbestimmungen in dieser Weise ausgeführt, von welchen die erste etwas ausführlicher mitgetheilt werden möge.

Es wurde zuerst der Zweigstrom der Batterie durch das Galvanometer gesandt und wurden mit Hülfe eines Commutators drei Einstellungen auf der einen, zwei auf der anderen Seite der Scala beobachtet. Hierauf wurde die Entladung des Condensators durch das Galvanometer geleitet und wurden bei abwechselnder Verbindung mit dem positiven und negativen Pole der Säule vier Einstellungen auf der einen, drei auf der anderen Seite bestimmt. Sodann wurde wieder die durch den Zweigstrom erzeugte Ablenkung gemessen, hierauf die Verbindung des Condensators mit der Zuleitung aufgehoben, und der dieser allein entsprechende Entladungsstrom in derselben Weise be-



obachtet, wie zuvor mit dem Condensator. In dieser Weise wurden vier Capacitätsmessungen mit Condensator, vier mit Zuleitung aneinander gereiht. Für die sechs ersten Sätze sind in der folgenden Tabelle die auf beiden Seiten der Scala beobachteten Einstellungen angegeben:

<i>J</i> Zweigstrom		<i>i</i> Entladung des Condensator		<i>J</i> Zweigstrom	
802,9	667,3	805,6	660,6	803,7	669,4
802,2	667,2	806,0	661,6	803,2	670,1
802,5	—	805,9	660,8	803,3	—
—	—	805,9	—	—	—
<i>J</i> Zweigstrom		<i>i'</i> Entladung der Leitung		<i>J</i> Zweigstrom	
803,7	669,4	755,2	710,1	804,1	670,2
803,2	670,1	756,3	710,9	803,4	670,4
803,3	—	756,1	711,6	803,8	—
—	—	756,2	—	—	—

Aus diesen und den in derselben Weise angestellten weiteren Beobachtungen ergaben sich die Werthe von *J*, *i* und *i'*, welche im Folgenden in der Reihe, in welcher sie erhalten wurden, aufgeführt sind. Unter *K* und *K'* sind diejenigen Werthe der Capacitäten angegeben, welche durch die Combination der entsprechenden *i* und *i'* mit dem Mittel aus den benachbarten Werthen von *J* erhalten wurden.

<i>J</i> = 135,3		<i>J</i> = 134,3	
<i>i</i> = 144,6	<i>K</i> = 90,23	<i>i</i> = 145,2	<i>K</i> = 92,93
<i>J</i> = 133,6		<i>J</i> = 133,9	
<i>i'</i> = 45,1	<i>K'</i> = 28,32	<i>i'</i> = 45,6	<i>K'</i> = 28,52
<i>J</i> = 133,5		<i>J</i> = 134,4	
<i>i'</i> = 45,4	<i>K'</i> = 28,61	<i>i'</i> = 45,4	<i>K'</i> = 28,43
<i>J</i> = 132,8		<i>J</i> = 133,5	
<i>i</i> = 144,8	<i>K</i> = 90,94	<i>i</i> = 143,7	<i>K</i> = 90,43
<i>J</i> = 134,3		<i>J</i> = 133,0	

Im Mittel wird *K* = 91,13, *K'* = 28,47. Somit die Capacität des Condensators *K* - *K'* = 62,66.

Zwei andere in derselben Weise angestellte Beobachtungsreihen ergaben die folgenden Werthe von *K* und *K'*.

K	K'	K	K'
93,44	29,61	91,65	29,18
92,34	29,56	92,04	28,95
92,99	29,06	93,30	29,37
93,52	29,22	93,30	29,03
93,07	29,36	92,57	29,13

Die zweite Beobachtungsreihe gibt  $K - K' = 63,71$ ; die dritte  $K - K' = 63,44$ ; im Mittel ist somit die *Capacität des Condensators in electrostatischem Maasse gleich 63,27 cm*. Die *Capacität der Quadranten, der Leitung und der Krystallflächen* wird:

$$Q + X = 69,3 \text{ (cm)}.$$

Die electromotorische Kraft eines Clarkelementes ist in electromagnetischem Maasse gleich  $1,44 \times 10^8$ , in electrostatischem Maasse gleich  $0,478 \times 10^{-2}$ . Die früher angegebenen Werthe der piezoelectrischen Ladungen werden somit auf absolutes electrostatisches Maass durch Multiplication mit  $69,3 \times 0,478 \times 10^{-2}$  reducirt. Führt man endlich als Einheit der Druckkraft an Stelle des Kilogrammgewichtes die Dyne ein, so hat man die gefundenen Werthe noch durch  $9,81 \times 10^5$  zu dividiren. Der schliessliche *Reductionsfactor auf absolutes Maass* wird somit:

$$\frac{69,3 \times 0,478 \times 10^{-7}}{9,81} = 33,8 \times 10^{-8}.$$

In absolutem Maasse (cm, g, s) werden somit die piezoelectrischen Moduln:

#### I. Quarz.

$$\delta_{11} = 6,45 \times 10^{-8}, \quad \delta_{14} = -1,45 \times 10^{-8}.$$

#### II. Turmalin.

$$\begin{aligned} \delta_{15} &= -11,02 \times 10^{-8}, & \delta_{22} &= 0,67 \times 10^{-8}, \\ \delta_{31} &= -0,88 \times 10^{-8}, & \delta_{33} &= -5,71 \times 10^{-8}. \end{aligned}$$

Hr. Curie findet bei Quarz für  $\delta_{11}$  den Werth  $6,3 \times 10^{-8}$ , bei Turmalin für  $\delta_{33}$  den Werth  $-5,3 \times 10^{-8}$ . Andere Moduln als diese beiden gestatten die von ihm mitgetheilten Zahlen nicht abzuleiten.

Dass die von uns erhaltenen Zahlen beide grösser sind, als die von Hrn. Curie gefundenen, möchte wohl besonders davon herrühren, dass wir den, während der Beobachtung

stattfindenden Electricitätsverlust, durch unsere Berechnungsart berücksichtigt haben. Bei Hrn. Curie findet sich wenigstens keine hierauf bezügliche Bemerkung.

Die piëzoelectrischen Constanten in absolutem Maasse.

Aus den oben erhaltenen Zahlen für die piëzoelectrischen Moduln berechnen sich nun mit Hülfe der von Voigt<sup>1)</sup> bestimmten Elasticitätsconstanten  $c_{hk}$  für dieselben Quarz-, und Turmalinkrystalle leicht die bezüglichen piëzoelectrischen Constanten  $\varepsilon_{hk}$ . Es gilt nämlich nach (12) und (13)

für Quarz:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{11} &= \delta_{11}(c_{11} - c_{12}) + \delta_{14}c_{14}, \\ \varepsilon_{14} &= 2\delta_{11}c_{14} + \delta_{14}c_{44},\end{aligned}$$

für Turmalin:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{22} &= \delta_{22}(c_{11} - c_{12}) - \delta_{15}c_{14}, \\ \varepsilon_{15} &= \delta_{15}c_{44} - 2\delta_{22}c_{14}, \\ \varepsilon_{31} &= \delta_{31}(c_{11} + c_{12}) + \delta_{33}c_{13}, \\ \varepsilon_{33} &= 2\delta_{31}c_{31} + \delta_{33}c_{33}.\end{aligned}$$

Die Elasticitätsconstanten für Quarz haben bei Anwendung absoluter Kräfteinheiten (Dyner) in cm, g, s-System die Werthe:

$$\begin{aligned}c_{11} &= 85,1 \cdot 10^{10}, c_{33} = 105,4 \cdot 10^{10}, c_{44} = 57,1 \cdot 10^{10}, \\ c_{12} &= 6,95 \cdot 10^{10}, c_{13} = 14,1 \cdot 10^{10}, c_{14} = 16,8 \cdot 10^{10};\end{aligned}$$

diejenigen für Turmalin analog:

$$\begin{aligned}c_{11} &= 270 \cdot 10^{10}, c_{33} = 161 \cdot 10^{10}, c_{44} = 67 \cdot 10^{10}, \\ c_{12} &= 69 \cdot 10^{10}, c_{13} = 8,8 \cdot 10^{10}, c_{14} = -7,8 \cdot 10^{10},\end{aligned}$$

Durch Benutzung dieser Resultate ergibt sich folgendes *definitive System der piëzoelectrischen Constanten*.

für Quarz:

$$\varepsilon_{11} = +4,67 \cdot 10^4, \varepsilon_{14} = +1,73 \cdot 10^4,$$

für Turmalin:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{22} &= +0,49 \cdot 10^4, \varepsilon_{15} = -7,28 \cdot 10^4, \varepsilon_{31} = -3,03 \cdot 10^4, \\ \varepsilon_{33} &= -9,35 \cdot 10^4.\end{aligned}$$

1) W. Voigt, Wied. Ann. 31. p. 721. 1887 und 41. p. 722. 1890.

Die pyroelectrische Constante des Turmalins.

Beim Turmalin gilt für das durch eine Erwärmung um  $\vartheta$  Grade in der Volumeinheit erregte electrische Moment die Formel <sup>1)</sup>:

$$c = \vartheta (2 \varepsilon_{31} a_2 + \varepsilon_{33} a_3).$$

Hier sind  $a_2$  und  $a_3$  die Ausdehnungscoefficienten des Turmalins in der Richtung der Y- und Z-Axe und zwar ist nach Beobachtungen von Pfaff <sup>2)</sup>:

$$a_2 = 7,73 \times 10^{-6}, a_3 = 9,37 \times 10^{-6}.$$

Diese Werthe ergeben zusammen mit den ebengefundenen  $c_{hk}$ :

$$c = 1,34 \times \vartheta.$$

Die Zahl 1,34 wollen wir als die *pyroelectrische Constante* des Turmalins bezeichnen. Dieselbe Zahl kann nun berechnet werden aus den directen Messungen pyroelectrischer Momente, welche der Eine von uns ausgeführt hat. <sup>3)</sup>

Die pyroelectrischen Momente wurden dabei durch quadratische Functionen der Temperaturänderung  $\vartheta$  dargestellt. Die an dem angeführten Orte p. 303 mitgetheilten fünf verschiedenen brasilianischen Turmalinen entsprechenden Coefficienten beziehen sich auf eine willkürliche Einheit der Electricitätsmenge und auf die Gewichtseinheit. Ihre *Reduction auf absolutes electrostatics Maass und auf die Volumeinheit* wird erhalten durch Multiplication mit  $4 \times 3,11$  und es ergeben sich dann die folgenden Formeln:

$$c_I = 1,39 \vartheta + 0,0022 \vartheta^2$$

$$c_{III} = 1,33 \vartheta + 0,0046 \vartheta^2$$

$$c_{IV} = 1,18 \vartheta + 0,0051 \vartheta^2$$

$$c_V = 0,70 \vartheta + 0,0084 \vartheta^2$$

$$c_{VI} = 1,04 \vartheta + 0,0056 \vartheta^2$$

$$\text{Im Mittel } c = 1,13 \vartheta + 0,0052 \vartheta^2.$$

Die Theorie setzt unendlich kleine Temperaturänderungen voraus und führt demgemäss auf eine lineäre Beziehung zwischen

1) W. Voigt, Allgemeine Theorie etc. p. 69. 1890.

2) Pfaff, Pogg. Ann. p. 107, 148. 1861.

3) Riecke, über die Pyroelectricität des Turmalins. Wied. Ann. 1890. 40. p. 303 und 305.

$c$  und  $\vartheta$ . Es entspricht also dieses für eine bestimmte Temperatur durch die Beobachtung gelieferte  $c$  dem Werthe, welchen in obiger Formel

$$\frac{dc}{d\vartheta} = 1,13 + 0,0104 \vartheta$$

für dieselbe Temperatur besitzt.

Die piezoelectrischen Beobachtungen wurden besserer Isolation der Krystallflächen wegen im stark geheizten Zimmer bei im Mittel  $28^\circ$  angestellt; dagegen war bei den pyroelectrischen Beobachtungen die Zimmertemperatur, von welcher aus  $D$  gerechnet ist, gleich  $18^\circ$ ; berücksichtigt man dies, so gibt sich als durch pyroelectrische Beobachtungen geliefert

$$c = 1,23 \vartheta.$$

Zieht man in Betracht, dass die pyroelectrische Beobachtung bei den verschiedenen brasilianischen Turmalinen äusserst stark abweichende Werthe geliefert hat, und dass der oben berechnete Werth

$$c = 1,34 \vartheta$$

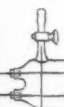
zu seiner Bestimmung eine grosse Zahl durch verschiedene und complicirte Messungen abgeleitete Constanten benutzt, so wird man die Uebereinstimmung der beiden Resultate als eine bedeutende bezeichnen und behaupten können, dass die Grundlagen der Theorie durch die Beobachtung in überraschender Weise bestätigt werden. *Man wird also künftighin nicht mehr nöthig haben, zwischen Pyroelectricität und Piezoelectricität als zwei verschiedenen Erscheinungen zu unterscheiden. Beide haben ihre gemeinsame Ursache in den im Inneren der Krystalle auftretenden Deformationen.*

Göttingen, im Herbst 1891.

VIII

Bäu  
Drä  
den.  
gun  
nah  
zust  
glei  
dies  
fort  
folg

Län



lief  
Alu  
stan  
Enc  
satz

ges  
und

### VIII. *Ein Demonstrationsversuch mit electrischen Schwingungen von L. Arons.*

1. Lecher hat bekanntlich eine Methode angegeben, die Bäuche electrischer Schwingungen, welche zwischen parallelen Drähten verlaufen, mittelst Geissler'scher Röhren aufzufinden. Rückt man eine solche Röhre in die Nähe eines Schwingungsbauches, so leuchtet sie hell auf. Es lag der Gedanke nahe, ob es nicht möglich sei den electrischen Schwingungszustand zwischen parallelen Drähten auf eine längere Strecke gleichzeitig sichtbar zu machen, indem man die Drähte auf dieser Strecke durch ein Glasrohr führt, aus welchem die Luft fortgepumpt werden kann. Diesen Gedanken habe ich mit Erfolg zur Ausführung gebracht.

2. Das von mir benutzte Glasrohr (Fig. 1) hatte eine Länge von 250 cm bei einem Durchmesser von 6 cm. Dasselbe



Fig. 1.

lief an beiden Seiten in je zwei enge Ansatzrohre aus; zwei Aluminiumdrähte von 2 mm Durchmesser durchliefen im Abstand von 3 cm die Länge des Rohres; ihre beiderseitigen Enden waren durch kleine Korkstopfen gezogen, welche die Ansatzrohre möglichst gut schliessen. Um die Drähte gespannt

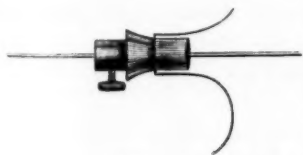


Fig. 2.

halten zu können, werden dieselben, wie aus Fig. 2 ersichtlich, auf jeder Seite durch eine ihrer Länge nach durchbohrte kleine Klemmschraube geführt und diese, nachdem der Draht möglichst straff angezogen war, dicht an den Kork geschoben und fest-

geschraubt. Sodann wurde das Ansatzrohr, die Klemmschraube und ein Theil des herausragenden Drahtes mit Siegelack um-

schmolzen. Dieser Verschluss war hinreichend luftdicht und erlaubte Verdünnungen bis unter 1 mm Quecksilber tagelang zu halten.<sup>1)</sup>

3. In Fig. 3 ist eine erste Versuchsanordnung schematisch dargestellt. Als Schwingungserreger diente wie bei den meisten Versuchen auf diesem Gebiet quadratische Zinkplatten  $Z$  von 40 cm Seite. Die Kugeln, zwischen welchen der Funke des ziemlich kleinen, von 4 Accumulatoren getriebenen Inductoriums  $J$  übersprang, waren unmittelbar an den Tafeln angebracht, um möglichst viele verschiedene Schwingungszustände erzeugen zu können.<sup>2)</sup>

Den erregenden Zinkplatten  $Z$  standen kleinere  $z$ , von 10 cm Seite gegenüber, welche den Anfang der Drahtleitung bildeten. Die Gesamtlänge dieser betrug von  $z$  bis  $E$  ca. 6 m; die Drähte im Glasrohr bildeten das Ende der Leitung

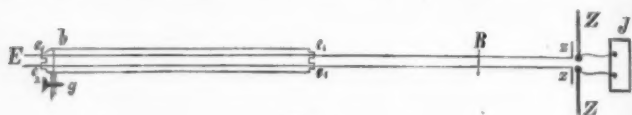


Fig. 3.

von  $e_1 e_1$  bis  $e_2 e_2$ ; sie waren am äussersten Ende durch einen durch den Glashahn  $g$  eingeschobenen Draht  $b$  überdrückt, so dass hier immer ein Schwingungsknoten lag. Das Glasrohr wurde vermittelst einer Wasserstrahlpumpe evacuirt, der Druck in demselben betrug zwischen 10 und 20 mm Quecksilber.

4. Befand sich ausser bei  $b$  keine Ueberbrückung auf den Drähten, so leuchtete der Raum zwischen den Drähten auf der ganzen Länge des Glasrohres. Wurde auf den freien Theil der Leitung zwischen  $e_1 e_1$  und  $z z$  eine Brücke  $B$  aufgesetzt, so erlosch im allgemeinen das Licht; rückte man nun mit der Brücke weiter, so fanden sich Stellungen, bei welchen ein theilweises Leuchten der Drähte im Rohr zeigte, dass in

1) Ich hatte das Rohr zunächst von Hrn. Müller (Geissler Nachfolger) in Bonn in der Weise anfertigen lassen, dass die Drähte mittelst angesetzter Platinenden in die engen Röhren eingeschmolzen waren. Beim Transport war aber die Schmelzemaile mitsammt dem Platindraht an einer Stelle gebrochen.

2) Rubens, Wied. Ann. 42. p. 163. Anm. 1. 1891.



der Leitung Schwingungen zustande kamen, indem die beiden durch die bewegliche Brücke abgegrenzten Theile in Resonanz standen. Ich konnte auf diese Weise 1, 2, 3, 4 und selbst 5 Schwingungsbäuche gleichzeitig im Glasrohr sichtbar machen. Fig. 1 mag von der Erscheinung ein Bild geben, für den Fall dass sich 4 Schwingungsbäuche im Rohre befanden. Während an den Knotenstellen die Drähte dunkel blieben, glimmten sie an den Bäuchen auf eine längere Strecke in bläulich weissem Licht; kleine spitzzulaufende Zungen liefen an diesen Stellen in der Ebene, welche beide Drähte aufnahm, aus. Dieselben werden nach beiden Enden der leuchtenden Strecke hin seltener und kürzer, in der Mittelparthie reichten sie hier und da von einem Draht bis zum anderen.

5. Wenn auch die beschriebene Methode nicht gerade zu Messungen verwendet werden wird, so ist es doch ganz interessant, dass man wenigstens eine ungefähre quantitative Orientirung über die Erscheinungen erhalten kann. Ich spannte längs der Drahtleitung ein Bandmaass aus und bestimmte die Stellung der Brücke, sowie die entsprechenden Schwingungsbäuche in der Röhre. Zu letzterem Zweck werden, da die Beobachtungen im verdunkelten Zimmer ausgeführt werden mussten, Fäden über die Mitte der leuchtenden Stellen gehängt und die Lage nach Erhellung des Zimmers abgelesen. Ich gebe die erste Beobachtungsreihe wieder, wobei je nur eine Einstellung ohne besondere Sorgfalt gemacht wurde, sodass eine solche Versuchsreihe bequem in der Vorlesung auszuführen ist. Die Spalte 3 und 5 der folgenden Tabelle geben die Einstellungen der Brücke *B* und der Bäuche im Rohr.

Nr.	Zahl der $\frac{\lambda}{4}$ auf der Leitung	Stellung der Brücke <i>B</i>		Lage der Bäuche im Rohr		$\frac{\lambda}{2}$	$\frac{\lambda}{2}$
		beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
1	5	526	510	136	138	—	248
2	7	370	370	100	103	—	178
		561	548				
3	9	284	290	86	83	132	138
		430	428				
		573	566				
4	11	582	579	73	70,5	112	113
				185	183,5		

Nr.	Zahl der $\frac{\lambda}{4}$ auf der Leitung	Stellung der Brücke <i>B</i>		Lage der Bäuche im Rohr		$\frac{\lambda}{2}$	$\frac{\lambda}{2}$
		beob- achtet	berech- net	beob- achtet	berech- net	beob- achtet	berech- net
5*	13	588	590	62 155 Am Ende <i>e</i> <sub>1</sub>	62 157 252	93	95
6	15	590	593,6	56 138 218	55,4 138 221	82 80	83
7*	17	595	598	50 (?) 131 207	50,5 123,5 196,5	81(?) 76	73
8*	19	In unmittelbarer Nähe v. <i>z</i> (bei 600)	602	52 117 184	46,7 112 178	65 67	66
9	21		605	Am Ende <i>e</i> <sub>1</sub> 45 103 160 —	243 43,6 103 162 221	58 57	59
10*	23		608	43 94 148 197 Am Ende <i>e</i> <sub>1</sub>	41 95 149 203 257	51 54 49	54

6. Die Bedeutung der übrigen Spalten der Tabelle ergibt sich aus folgender Betrachtung. Da das Ende der Glasröhre bei  $b$  dauernd einen Knoten enthält, die Endplatten  $z$  immer einen Bauch bilden, so muss die ganze Länge der Leitung stets in eine ungerade Anzahl von Viertelwellenlängen zerfallen. Um aus dieser Anschauung heraus die Lagen der möglichen Knoten und Bäuche bezeichnen zu können, muss noch die Länge bekannt sein, welche die Endplatten repräsentiren. Aehnlich wie Rubens<sup>1)</sup> berechnete ich diese Länge aus den unter Nr. 3 angeführten Beobachtungen; der Mittelwerth ist 30 cm. Mit Hülfe dieser Zahl berechnete ich die in der dritten und vierten Spalte der Tabelle enthaltenen Zahlen unter der Annahme, dass die gesammte Länge der Leitung von  $z$  bis  $e_2$  in soviel Viertelwellen zerfällt, wie die zweite Spalte angibt. Es zeigt sich, dass diese Spalte sämmtliche ungerade Zahlen von 5 bis 23 enthält; 3 war die kleinste mögliche Zahl, — der ihr entsprechende Schwingungszustand ist unter Nr. 3 und 6

1) Rubens, l. c. p. 161. 1891.

(9 und 15 Viertelwellen) mitenthaltend, in Nr. 9 (21 Viertelwellen) ist gerade dieser sonst besonders scharf hervortretende Bauch übersehen worden.

Die Mehrzahl der in der Tabelle verzeichneten Schwingungszustände wurden aufgefunden, indem ich die Brücke  $B$  von  $e_1$  bis  $z$  wandern liess, ohne vorher irgendwelche Rechnung angestellt zu haben. Die vier, in der Tabelle durch Sternchen gekennzeichneten, ergaben sich beim nachträglichen Aufsuchen ohne Mühe. Erwähnenswerth ist noch, dass bei Nr. 1 bis 3 die Brücke  $B$  auf allen der Schwingung entsprechenden Knoten ausserhalb des Rohres liegen durfte, während die höheren Theilungen nur durch Auflegen auf den letzten bei  $z$  befindlichen Knoten erhalten wurden.

7. Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen ist eine leidliche. Bei den unter Nr. 8—10 angeführten Beobachtungen lag die Brücke  $B$  innerhalb eines Centimeters von den Platten  $z$  entfernt. Schon dieser Umstand weist darauf hin, dass den Platten  $z$  nicht für alle Schwingungszustände die gleiche Länge substituirt werden darf, wie es bei unserer Rechnung geschehen; in den Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung der Lage von  $B$  zeigt die Tabelle denn auch einen ausgesprochenen Gang von positiven zu negativen Werthen. Die Differenz zwischen der beobachteten und berechneten Lage der Bäuche ist in einzelnen Fällen grösser, als erwartet werden durfte; die Erklärung scheint darin zu liegen, dass bei den Stellungen der Brücke  $B$  in unmittelbarer Nähe der Endplatten  $z$  gewisse Combinationen auftreten. So liegen die unter Nr. 7 gegebenen Beobachtungen ziemlich genau zwischen den für Nr. 6 und 7 berechneten Zahlen. Bis auf Nr. 7 stimmen auch die in der vorletzten Spalte der Tabelle angegebenen Abstände der sichtbaren Bäuche mit den in der letzten Spalte enthaltenen berechneten halben Wellenlängen recht gut überein.

8. Ich bemerke oben (§ 7), dass den Endplatten  $z$  nicht für alle Schwingungszustände eine gleiche Drahtlänge substituirt werden dürfe. Der Beweis für diese Behauptung lässt sich in sehr augenfälliger Weise mit dem beschriebenen Rohr führen. Zu diesem Zweck stelle ich wieder eine Drahtleitung von ca 6 m her, bei welcher die Drähte im Glasrohr ungefähr

die Mitte der Leitung bilden. Das Ende  $e_1$  des Rohres ist jetzt von den Endplatten  $zz$  nur noch ca 175 cm entfernt, ebensolang ist jetzt die Entfernung des Rohrendes  $e_2$  vom Ende  $E$  der Drahtleitung. Aus dem Glasrohr ist das bei der vorigen Anordnung benutzte überbrückende Drahtstück  $b$  entfernt; auch das Ende  $E$  der Drahtleitung bleibt offen. Dagegen befindet sich zunächst unmittelbar am Ende  $e_2$  des Glasrohres, aber ausserhalb desselben eine verschiebbare Brücke  $\beta$ . Lassen wir nun zwischen den Endplatten  $z$  und dem ihnen zugekehrten Ende der Glasröhre  $e_1$  die Brücke  $B$  wandern, so erhalten wir wieder bei gewissen Stellungen dieser Brücke Schwingungserscheinungen, die je nachdem 1, 2, 3 oder 4 Bäuche im Rohr sichtbar werden lassen. Legen wir jetzt die Brücke  $B$  fest und bewegen die andere  $\beta$  vom Ende  $e_2$  des Glasrohres gegen das Ende der ganzen Leitung  $E$  hin, so erlöschen die Schwingungen nicht sofort, sondern die Bäuche im Glasrohr folgen der Bewegung der Brücke, — wir erhalten längere Wellen in dem Theil der Leitung zwischen den beiden Brücken  $B$  und  $\beta$ . Ist die Brücke  $B$  von den Endplatten  $z$  noch erheblich entfernt, so ist die Verschiebung der Brücke  $\beta$  bis zum Erlöschen der Schwingungen sehr klein; befindet sich dagegen  $B$  sehr nahe an den Endplatten, deren Wirkung nun gegen diejenige der kurzen Drahtstrecke erheblich wird, so kann die zweite unter Umständen bis an das Ende der Leitung, also um  $1\frac{3}{4}$  m verschoben werden, ohne dass die Schwingungen aussetzen. Die Bäuche folgen im allgemeinen der Bewegung der Brücke; einer nach dem andern tritt aus dem einen Ende der Röhre aus, andere treten an der entgegengesetzten Seite ein. Da der Abstand unter ihnen gleich bleiben muss, wandern die der zweiten Brücke zugekehrten Bäuche schneller als die entfernteren. Ich erhielt z. B. folgende Ergebnisse:

Nr.	Entfernung der ersten Brücke von der Endplatte in cm	Zahl der sichtbaren Bäuche	Verschiebung der zweiten Brücke bis zum Erlöschen in cm
1	105	1	Unmerklich
2	42	1	13
3	19	2	18
4	10	3	41
5	4	3	94
6	< 0,5	4	mehr als 175

9. Bei den Versuchen unter 5 und 6 betrug die Verschiebung mehr als die zuerst beobachtete Entfernung zweier Bäuche; hierbei findet keine regelmässige Bewegung der Bäuche in gleichem Sinne statt; sie scheinen an gewissen Stellen zurückzuspringen, um dann von neuem die Wanderung im ersten Sinne aufzunehmen. Ein solches Zurückgehen der Bäuche muss jedesmal eintreten, wenn sich die zweite Brücke einer Stelle nähert, welche einem Knoten für den zuerst eingestellten Schwingungszustand entspricht. Demgemäss stimmt auch nur für die im oberen Theil der Tabelle angeführten Versuche die Aenderung der Wellenlänge mit den Verschiebungen der zweiten Brücke überein. Im Versuch Nr. 4 betrug die Verschiebung fast ein Viertel der ursprünglich eingestellten Wellenlänge (die Hälfte des zuerst abgelesenen Abstandes zweier Bäuche). Das Stück der Leitung von den Endplatten bis zur ersten Brücke konnte in diesem Falle Wellen erregen, deren halbe Länge von 96 bis 106 cm variirte.

10. Bei den zuletzt beschriebenen Versuchen war ich über die mit der Wasserstrahlpumpe zu erhaltenden Luftverdünnungen im Glasrohr hinausgegangen. Mit Hülfe einer selbstthätigen Raps'schen Pumpe,<sup>1)</sup> die wegen des grossen zu evacuierenden Volumens viele Stunden hindurch arbeitete und vorzügliche Dienste leistete, trieb ich die Verdünnung bis auf Bruchtheile eines Millimeters Quecksilberdruck. Mit der Verdünnung ändert sich das Aussehen der Entladungen erheblich; doch eignen sich für Anstellung der Versuche zu hohe Verdünnungen nicht; die Erscheinungen werden nicht stationär; durch langsames Einlassen von Luft gelingt es einen möglichst günstigen Druck herzustellen. Derselbe liegt, wie es scheint, nicht wesentlich unter dem mit einer guten Wasserstrahlpumpe zu erreichenden. Dieser Umstand ermöglicht es, die beschriebenen Versuche, welche ich durchaus nur als Demonstrationsversuche betrachtet wissen möchte, mit einfachen Mitteln zur Darstellung zu bringen.

Berlin, Phys. Inst. d. Univ. 1892.

1) Raps, Wied. Ann. 42. p. 629. 1891.

# IX. Ueber den Einfluss der Compressionswärme auf die Bestimmungen der Compressibilität von Flüssigkeiten; von W. C. Röntgen.

Es ist bekannt, dass die Compression einer Flüssigkeit im allgemeinen von einer Wärmeentwicklung begleitet ist. Geschieht die Compression auf adiabatischem Wege, so besteht die Gleichung<sup>1)</sup>:

$$\frac{ds T}{dq} = \frac{1}{C_p} \frac{d_p v}{dT},$$

aus welcher man die durch eine Druckzunahme von einer Atmosphäre erzeugte Temperaturänderung berechnen kann, wenn der Ausdehnungscoëfficient, die specifische Wärme und die Dichte der Flüssigkeit bei der betreffenden Temperatur bekannt sind.

Eine Nichtberücksichtigung dieser Compressionswärme bei der Bestimmung der Compressibilität von Flüssigkeiten nach der Canton-Oersted'schen Methode kann zur Folge haben, dass das Resultat dieser Bestimmung in hohem Maasse fehlerhaft ist, wie sich am einfachsten an dem folgenden Fall zeigen lässt. Nehmen wir an, dass bei einem Compressionsversuche der Druck der Flüssigkeit so rasch vermindert wird, dass während der dazu nöthigen Zeit der Flüssigkeit keine merkliche Quantität Wärme zugeführt werden kann. Berechnet man dann aus dem vor und sofort nach der Druckänderung beobachteten Volumen der Flüssigkeit die Compressibilität, so erhält man um den folgenden Betrag zu kleine Werthe:

bei Schwefelkohlenstoff (20°)	um	rund	50	Proc.
„ Benzol (20°)	„	„	40	„
„ Aethyläther (20°)	„	„	30	„
„ Aethylalcohol (20°)	„	„	18	„
„ Wasser (20°)	„	„	1	„

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass die Fehler, welche aus einer nicht genügenden Berücksichtigung der Compressionswärme erwachsen können, sich bei den verschiedenen Flüssig-

1) Clausius, Mechan. Wärmetheorie. 2. Aufl. 1. p. 196.

keiten in sehr verschiedenem Maasse geltend machen, und ich bezweifle nicht, dass in dieser Thatsache der Hauptgrund zu suchen ist, weshalb verschiedene Beobachter für die Compressibilität des Wassers fast immer relativ gut übereinstimmende, für die Compressibilität der übrigen Flüssigkeiten dagegen mitunter sehr voneinander abweichende Werthe gefunden haben.<sup>1)</sup>

Um von dieser Fehlerquelle frei zu werden, scheint es mir zwei Wege zu geben. Entweder man wartet mit der Bestimmung des Volumens, bis die durch die Druckänderung entstandene Temperaturverschiedenheit sich bis auf einen kleinen, experimentell zu bestimmenden Bruchtheil ausgeglichen hat, oder man sucht den oben als Beispiel behandelten Fall so gut wie möglich zu verwirklichen und fügt zu der beobachteten Volumenänderung die mit Hülfe der obigen Formel berechnete, durch die Compressionswärme verursachte Aenderung hinzu. — Ich habe mich seinerzeit aus verschiedenen Gründen für den ersten Weg entschieden. Um das Ziel auf dem zweiten Wege zu erreichen, dürfte das bereits vor ca. 130 Jahren von Canton angewendete Verfahren zu empfehlen sein: man bringt das aus einer möglichst grossen Kugel mit angeschmolzener Capillare bestehende Piëzometer thermisch möglichst isolirt unter den Recipienten einer Luftpumpe und erzeugt die nöthigen Druckänderungen durch rasches Einlassen von Luft in den vorher evacuirten Recipienten; der Stand der Flüssigkeit in der Capillare ist dann möglichst kurz vor, resp. nach der Druckänderung zu beobachten, und man hat zu der beobachteten Volumenänderung die berechnete, von der Compressionswärme herrührende Volumenänderung, noch hinzuzufügen.

Dass beide Wege so ziemlich zu demselben Resultate führen, hat Hr. Drecker in einer im Wüllner'schen Laboratorium ausgeführten Arbeit gezeigt.<sup>2)</sup>

Das beschriebene Canton'sche Verfahren mit der Abänderung, dass die Piëzometergefässe in mit Wasser gefüllten Blechbechern standen, wurde von Hrn. Quincke angewendet.<sup>3)</sup> Ob aber Hr. Quincke die Compressionswärme in genügendem

1) Vgl. Quincke, Wied. Ann. **44**. p. 776. 1891.

2) Drecker, Wied. Ann. **20**. p. 870. 1883.

3) Quincke, Wied. Ann. **19**. p. 401. 1883.



Maasse berücksichtigt hat, geht nicht mit Sicherheit aus seiner Mittheilung hervor. An keiner Stelle des ersten Theiles derselben, „Ueber die Comprimirbarkeit von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck“, ist davon die Rede, und nur in dem zweiten Theil, „Ueber die Aenderung der Brechungsexponenten von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck“, finde ich die darauf bezügliche Bemerkung (l. c. p. 419): „Würde man mit dem Interferenzapparat statt der Flüssigkeit Gase untersuchen, so würde bei der Vermehrung des Druckes die Luft in der Glasröhre sich erwärmen und erst allmählich die Temperatur der Umgebung annehmen. Man würde also zuerst eine starke plötzliche Verschiebung der Interferenzstreifen und dann eine kleinere langsamere Verschiebung in demselben Sinne, von der Abkühlung des Gases herrührend, beobachten. — Bei den Flüssigkeiten war eine ähnliche Erscheinung zu erwarten. Ich habe sie aber in merklicher Weise nur bei Terpentinöl, Alkohol und Benzol wahrnehmen können, wo sie 2 bis 3 Proc. der ganzen Verschiebung beträgt, die nach dem Erkalten vorhanden ist. . . —“

Es ist aber bemerkenswerth, dass eine Vermehrung der Quincke'schen Werthe der Compressibilität von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aethyläther und Aethylalkohol um die oben mit Hilfe der Thomson'schen Formel berechneten Procente zu Resultaten führt, welche nur wenig grösser sind als die von mir gefundenen, und ich vermute deshalb, dass Hr. Quincke es unterlassen hat, eine Correction für die Compressionswärme anzubringen.<sup>1)</sup>

Ausser von den genannten fünf hat Hr. Quincke noch von sechs anderen Flüssigkeiten die Compressibilität untersucht. Die in Gemeinschaft mit Hrn. Schneider, sowie von mir allein angestellten Beobachtungen erstrecken sich auf ca. 100 verschiedene Substanzen; darunter befinden sich aber nicht die sechs übrigen Flüssigkeiten des Hrn. Quincke, sodass ein weiterer Vergleich unserer beiderseitigen Resultate nicht möglich ist.

1) Der von Hrn. Quincke aus seinen Beobachtungen abgeleitete Werth für die Compressibilität des Aethylalkohols bei 20° ist wohl infolge eines Rechenfehlers zu gross angesehen. Aus den beiden bei 0°, bez. 17,51° direct gefundenen Werthen (l. c. p. 409) erhält man nach der Vorschrift des Hrn. Verfassers den Werth  $97,80 \cdot 10^{-6}$  bei 20° und nicht  $101,25 \cdot 10^{-6}$ .

In einer kürzlich von Hrn. Quincke veröffentlichten Notiz<sup>1)</sup>, „Ueber die Beziehungen zwischen Compressibilität und Brechungsexponenten von Flüssigkeiten“, äussert der Hr. Verfasser bezüglich der Zulässigkeit des von mir aus meinen und Zehnder's Versuchen gezogenen Schlusses, „dass die Formel  $(n - 1)/\sigma = \text{const.}$ , die durch Druck erzeugte Aenderung des Brechungsexponenten der untersuchten Flüssigkeiten nicht mit einer innerhalb der Fehlergrenze der Versuche liegenden Genauigkeit darstellt“, ein Bedenken. Es erscheint dem Hrn. Verfasser nicht „ohne weiteres zulässig“, die beiden Zustände, in welchen sich unsere Flüssigkeiten bei der Bestimmung der Compressibilität einerseits und zweitens bei den Versuchen mit dem Interferentialrefractor befanden, miteinander zu vergleichen. Die Flüssigkeiten seien in beiden Fällen nicht unter ähnlichen Bedingungen comprimirt, erstens weil bei den Compressionsversuchen die Volumenänderung 15 Minuten, bei den optischen Versuchen dagegen die Streifenverschiebung kürzere Zeit, ca. 8 Minuten, nach der Druckänderung bestimmt wurde, und zweitens weil bei den ersteren Versuchen die Druckänderung 8 Atm., bei den letzteren „rund 0,2 bis 0,4 Atm.“ betrug.

Was zunächst den zweiten Punkt anbetrifft, so beruht die Angabe des Hrn. Quincke, dass die Druckänderung bei den Streifenverschiebungen „rund 0,2 bis 0,4 Atm.“ betrug, auf einem Missverständniss. Der Druck änderte sich bei allen Flüssigkeiten in Wirklichkeit von ca. 1 Atm. auf ca. 3 Atm., bei einigen Versuchen, z. B. mit Schwefelkohlenstoff, wenn man die allerersten mit berücksichtigt, um noch mehr. Die Druckänderung geschah aber stufenweise<sup>2)</sup> und die in den Tabellen enthaltenen Werthe von  $p$  geben nicht die Gesamtänderung des Druckes, sondern die Grösse dieser Stufen an. Das Druckgebiet der optischen Versuche liegt somit demjenigen der Compressionsversuche viel näher, als man nach der Quincke'schen Angabe glauben würde. Ausserdem aber haben wir in unserer Arbeit besonders nachgewiesen (l. c. p. 43 ff.), dass der Einfluss des Druckes auf den Brechungsexponenten unserer Flüssigkeiten innerhalb des gewählten Druckintervalles als

1) Quincke, Wied. Ann. **44.** p. 774. 1891.

2) Röntgen u. Zehnder, Wied. Ann. **44.** p. 29. 1891.

vollständig constant zu betrachten ist. — Bei den Compressionsversuchen wurden die Flüssigkeiten meistens bis auf 8 Atm. comprimirt, aber bei jeder Versuchsreihe wurde mindestens einmal auch ein geringerer Druck angewendet, speciell deshalb, um sich zu überzeugen, dass keine Luft- oder Dampfbläschen im Piezometer vorhanden waren.<sup>1)</sup> Bei keinem solchen Versuch habe ich gefunden, dass die Compressibilität der untersuchten Flüssigkeiten innerhalb der erwähnten Druckgrenze —  $n$  einen merklich anderen Werth hatte für grössere als für geringere Drucke. Dieses Resultat wurde in der betreffenden Abhandlung nicht besonders mitgetheilt, weil bereits Amagat, der dieser Frage ebenfalls eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet hat, zu demselben Ergebniss gelangt war.<sup>2)</sup> Eine merkliche Verschiedenheit nenne ich übrigens eine Differenz, welche die von mir festgesetzte Fehlergrenze meiner Versuche (0,5 Proc.) erreicht, und eine solche findet man, wie Amagat zeigte, bei Aethyläther z. B., erst bei höherer Temperatur und bei weit höheren Drucken, als ich sie verwendete.

Bezüglich des ersten Punktes des Quincke'schen Einwandes habe ich zu erwähnen, dass die optischen Versuche dasselbe Resultat gegeben hätten, wenn wir statt 8 Minuten 15 Minuten gewartet hätten. Vorversuche mit Wasser, Schwefelkohlenstoff und Benzol hatten uns gezeigt, dass 8 Minuten genügen, um die Compressionswärme verschwinden zu lassen, und dass ein längeres Warten gar keine weitere Streifenverschiebung zur Folge hat. Dass wir das Zeitintervall bei den definitiven Versuchen soviel wie möglich abkürzten, wird in Anbetracht der Anzahl von Versuchen (ohne die Vorversuche ca. 900) begreiflich sein. Auch wäre wohl als die einzig denkbare Ursache, welche nach dem Verschwinden der Compressionswärme noch eine weitere Streifenverschiebung hätte erzeugen können, nur eine elastische Nachwirkung der Flüssigkeit anzugeben; und dass eine solche in nachweisbarer Grösse nicht existirte, kann ich auf das Bestimmteste versichern, denn nach dieser Erscheinung habe ich nicht nur bei dieser Gelegenheit

1) Vgl. u. a. Wied. Ann. 29. p. 182; 33. p. 651; 34. p. 535.

2) Amagat, Ann. d. ch. et d. ph. (5). 11. p. 542. 1877. Compt. rend. 103. p. 429. 1886.

sondern seit vielen Jahren<sup>1)</sup> fleissig bei flüssigen Körpern gesucht, aber stets mit negativem Resultat.

Nach dieser Auseinandersetzung der thatsächlich bestehenden Verhältnisse wird man wohl zugeben müssen, dass die Zulässigkeit des oben erwähnten Schlusses nicht mehr auf Grund der Verschiedenheit der von uns gewählten Druckgebiete und der benutzten Zeitintervalle zwischen je zwei aufeinander folgenden Versuchen in Frage gestellt werden kann.

Wie oben erwähnt, haben wir bei Vorversuchen gefunden, dass ein Zeitintervall von 8 Minuten zwischen zwei aufeinander folgenden Versuchen genügte, um bei den Bestimmungen der Aenderung des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten durch Druck von dem Fehler der Compressionswärme frei zu werden. Da diese Vorversuche in der betreffenden Abhandlung nicht mitgetheilt wurden, möchte ich an der Hand des darin enthaltenen Beobachtungsmaterials den Beweis liefern, dass unsere Resultate von jenem Fehler in der That so gut wie frei sind.

Angenommen, die Compressionswärme wäre nicht bis auf einen zu vernachlässigenden Bruchtheil verschwunden gewesen im Augenblick, wo nach vorgenommener Druckänderung die definitive Einstellung des Fadenkreuzes auf den betreffenden Interferenzstreifen geschah, so musste der daraus hervorgehende Fehler mindestens in doppelter Grösse aufgetreten sein bei jenen Druckmessungen, welche solchen Versuchen in einer Versuchsreihe entsprechen, die unmittelbar folgten, nachdem in den Röhren ein Druckmaximum oder Minimum (vgl. l. c. p. 29) erreicht war. Denn bei einem derartigen Versuch wäre infolge der Compressionswärme in der Röhre, in welcher soeben z. B. ein Druckmaximum herrschte, die Temperatur vor der jetzt stattfindenden Druckverminderung zu hoch und nach dieser Druckänderung zu tief gewesen; während bei den anderen Versuchen die Temperaturen am Anfang und am Ende des Versuches entweder beide zu hoch oder beide zu niedrig gewesen wären. Die Folge dieses vermehrten Einflusses der Compressionswärme wäre nun die, dass die Druckänderungen, welche bei den genannten Versuchen nöthig waren,

---

1) Meine ersten Versuche darüber datiren aus dem Jahre 1873.

um eine bestimmte Streifenverschiebung zu erreichen, grösser sein müssten, als die übrigen.

Sehen wir nun nach, ob und eventuell in welchem Maasse dies der Fall ist.

Bei einigen Flüssigkeiten besteht eine Versuchsreihe aus 16, bei anderen aus 12 Versuchen; bei den ersteren sind es die 5. und 13., bei den zweiten die 4. und 10. Werthe von  $p$  in den Tabellen I bis IV (l. c. p. 32 ff.), welche grösser sein müssten, als die übrigen. Ein Blick auf diese Tabellen lehrt aber, dass der gesuchte Unterschied, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls sehr klein ist.

Wenden wir somit eine schärfere Probe an und bilden dazu beispielsweise von der Tabelle I für Schwefelkohlenstoff die Summe der dreissig Werthe aus der 5. und 13. Horizontalreihe von der Rubrik für  $p$  und ebenfalls die Summe aller übrigen Werthe von  $p$ . Berechnen wir dann das arithmetische Mittel aus jeder Summe, so finden wir, dass das erstere um 0,06 cm grösser ist, als das zweite. Aehnliches erhalten wir aus den übrigen Tabellen, sodass das erhaltene Resultat kein zufälliges ist.

Diese Differenz rührt also unzweifelhaft von der nicht vollständig verschwundenen Compressionswärme her; der Fehler ist zwar im Vergleich zu dem Mittelwerth aller  $p$  (37,78 cm) klein und überschreitet nicht die Grenzen der zufälligen Beobachtungsfehler, er ist aber nicht verschwindend klein. Nun lässt sich aber in folgender Weise zeigen, dass nur die Werthe der 5. und 13. Reihe mit diesem Fehler behaftet, und dass die übrigen alle davon frei sind. Hätte die Druckänderung um 37,78 cm auf adiabatischem Wege stattgefunden, so würde die Compressionswärme die Temperatur des Schwefelkohlenstoffes um  $0,013^\circ$  geändert haben.<sup>1)</sup> Eine Druckänderung um 0,06 cm erzeugt, wie die Rechnung ergibt, dieselbe Streifenverschiebung wie eine Temperaturänderung um  $0,00006^\circ$ ; folglich ist im Augenblick der definitiven Einstellung des Fadenkreuzes auf die Streifen höchstens noch der  $\frac{1}{200}$  Theil (nach der folgenden Auseinandersetzung nur noch der  $\frac{1}{400}$  Theil)

1) Ich denke mir die Druckänderung der Einfachheit halber nur in einer Röhre erzeugt; in Wirklichkeit vertheilt sie sich auf zwei Röhren.

der ganzen Compressionswärme in der Flüssigkeit vorhanden. In diesem Fall, wo also am Ende eines Versuches von der Compressionswärme nur noch ein sehr kleiner Bruchtheil übrig ist, wird bei jedem Versuch, bei welchem der Druck in der Röhre in demselben Sinn und in demselben Betrag geändert wurde, wie beim vorhergehenden, die Endtemperatur der Flüssigkeit von der Anfangstemperatur infolge der Compressionswärme nicht merklich verschieden sein; und dann fällt der Fehler der Compressionswärme vollständig weg. Diese Bedingung ist aber bei allen Versuchen (auch beim ersten jeder Reihe wurde dafür gesorgt) erfüllt mit Ausnahme von den genannten Versuchen der 5. und 13. Reihe.

Den versprochenen Beweis für die Behauptung, dass das Endresultat, der Mittelwerth jeder Versuchsreihe, als frei von dem Fehler der Compressionswärme zu betrachten ist, haben wir somit erbracht.<sup>1)</sup>

Die einer Differenz von  $0,013^{\circ}$  zwischen den Temperaturen der beiden Röhren entsprechende Streifenverschiebung beträgt bei Schwefelkohlenstoff ca. 7 Streifen, die aber nicht alle zur Beobachtung kamen, da die Druckänderung niemals so rasch ausgeführt wurde, dass der Einfluss der ganzen Compressionswärme sich bemerkbar machen konnte. — Beachtet man, dass die oben gefundene Differenz von  $0,06$  cm ca.  $\frac{1}{30}$  Streifen entspricht, dass diese Differenz sich auf 2 Röhren vertheilt, und dass zur Messung jeder Druckdifferenz acht verschiedene Quecksilberstände und vier verschiedene Wasserstände abgelesen werden mussten, so gewinnt man, wie ich glaube, ein günstiges Urtheil über die Zuverlässigkeit der angewendeten Methode und Apparate, aber auch, wie ich nicht unterlassen möchte zu erwähnen, über die Geschicklichkeit und Zuverlässigkeit des Beobachters, meines früheren Assistenten Hrn. Dr. Zehnder.

Würzburg, Physik. Institut, Januar 1892.

1) Die Berücksichtigung des kleinen Fehlers, mit welchen zwei Werthe jeder Reihe behaftet sind, vermindert den Mittelwerth jeder Reihe für Schwefelkohlenstoff um ca.  $0,008$ ; dieser Werth liegt überall innerhalb der Grenzen der mittleren Fehler der Resultate.

**X. Ueber die Bestimmung der Fortpflanzungs-  
geschwindigkeit in membranösen Körpern; von  
F. Melde.**

(Hierzu Taf. VII Fig. 5—14.)

1. Die Schwingungen der Membranen bieten noch nach verschiedenen Richtungen hinreichendes Interesse, um sich mit ihnen immer wieder von Neuem zu beschäftigen, doch erfährt man bei dieser Beschäftigung auch heute noch, dass man sich mehrfach Schwierigkeiten gegenüber befindet, deren Beseitigung vorerst noch unmöglich ist. Insbesondere sind es die *Longitudinalschwingungen* dieser Körper, welche bisher in keineswegs befriedigender Weise verfolgt worden sind und habe ich diese Thatsache auch schon in meiner Akustik hervorgehoben.<sup>1)</sup> Auch eine neueste Arbeit von Antolik: „Ueber Klangfiguren, die auf gespannten Membranen und auf Glasplatten mittelst Tonübertragung hervorgerufen werden“<sup>2)</sup>, sowie im Auszug aus dieser Arbeit, „Physikalische Schulversuche“, III. Abtheilung: „Schwingungen von Membranen“<sup>3)</sup> dürften den Gegenstand kaum wesentlich gefördert haben. Im allgemeinen sind die Methoden, welche Antolik zur Hervorbringung von Transversal- bez. Longitudinalschwingungen beschreibt und anwendet, schon von Savart gehandhabt worden.<sup>4)</sup> Vor allem kann hierbei hervorgehoben werden, dass, wenn bei diesen Tonerregungsmethoden der Rahmen die Angriffsstelle bietet, auch dieser es ist, der seiner Masse nach in den meisten Fällen das bestimmende Element wird, an der sich sodann die Membran anzuschliessen versucht und nach dessen Schwingungen sich sehr wesentlich die Schwingungsformen der Membran richten.

1) Akustik p. 183.

2) Antolik, Math. u. Naturw. Ber. aus Ungarn. 8. p. 285—325. 1890.

3) Antolik, Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterricht. 4. Jahrgang p. 239—248.

4) Savart, Ann. de Chim et de Phys. 1824. 24. p. 56—89; 25. p. 12—50, 138—178, 225—269; sowie in dem von W. Weber gegebenen Auszuge im Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger. 14. Jahrg. 1825 p. 385—428.



Man hat es eben dann zu thun mit „verbundenen Systemen“, von denen der eine Körper auf den anderen einwirkt und von denen der eine, wenn er an Masse sehr bedeutend den anderen übertrifft, auch das hervorrufen kann, was man vielfach als „erzwungene“ Schwingungen zu bezeichnen pflegt, eine Bezeichnung, die ich meinerseits für eine besonders passende und zutreffende nicht zu halten vermag. Ferner muss man sich bei den Membranen, wie auch sonst, hüten, Transversalschwingungen zu verkennen und anzunehmen, man hätte es statt ihrer mit Longitudinalschwingungen zu thun. Kittet man z. B. auf den Rahmen einer Membran, wie es Antolik thut, einen Korkstopfen und streicht diesen mit einer nassen Glasröhre an, so hat man es der Hauptsache nach nicht mit Longitudinal-, sondern lediglich mit Transversalschwingungen zu thun. Der Rahmen zeigt *beim Aufstreuen des Sandes auch auf ihn* die ihm zukommenden Transversalfiguren, und an ihn schliesst sich, sich nach ihm richtend, die Membran mit ihren Transversalschwingungen an. Man kann sich hiervon auch namentlich überzeugen, wenn man diese Methode, von der ich glaube, dass sie Hr. Antolik zuerst bekannt gemacht hat und welche viele sehr brauchbare Anwendungen, bei Chladnischen Klangscheiben, Glocken, geraden und krummen Stäben, finden kann, gerade einmal bei einer ebenen Klangscheibe zur Anwendung bringt. In diesem Falle geschieht das, was ich durch die Fig. 5 versinnlichen möchte. In ihr bedeutet  $AB$  eine Klangscheibe, auf welche rechts der durch den verticalen dicken Strich markirte Kork  $k$  senkrecht aufge kittet ist. Sobald nun die Glasröhre  $gg$  den Kork anstreicht, geräth dieser nicht nur in eine Schwingung, bei welcher er sich zwischen dem Grenzlagen  $a$  und  $a'$  hin- und herbewegt, sondern durch seine Verbindung mit  $AB$  geräth auch die Scheibe in eine Transversalbewegung, bei welcher etwa durch  $n$  eine Knotenlinie läuft, sodass das nächste Schwingungsfeld der Scheibe, worauf der Kork steht, auch auf- und niederschwingt, d. h. durch das Streichen des Korks mit der nassen Glasröhre geräth der Kork und die Scheibe in eine isochrone Transversalschwingung. Der Kork macht also eine doppelte Bewegung, nämlich eine Transversalbewegung um seine Ruhelage  $k$ , die er allein machen würde, wenn seine Basis unveränderlich fest bleiben

könnte, und was sich leicht erreichen lässt, wenn man den Kork auf eine unerschütterliche Unterlage, z. B. einen Stein aufkittet und anstreicht, wobei dann der Kork seinen Transversalgrundton, eventuell auch einen seiner Transversalobertöne hören lässt; sodann aber betheilt sich der Kork gleichzeitig auch bei der Transversalbewegung der Scheibe an einer zwischen den Grenzbogen  $b b'$  auf- und niedergehenden Bewegung. Man hat es also auch hier wieder mit einem verbundenen System zu thun: Kork und Scheibe sind eins, sie liefern zusammen eine resultirende Bewegung. Stimmt der Transversalton des Korkes genau mit einem Oberton der Scheibe überein, so wird die Scheibe sofort diesen Ton hören lassen; ist dies nicht der Fall, so wird eine gegenseitige Beeinflussung eintreten, bei welcher schliesslich, da der Kork der Scheibe gegenüber nur eine geringe Masse besitzt, die Scheibe das Dominirende bildet, und zwar mit derjenigen Schwingungsart, welche sie am nächsten mit der Grundschiwingung des Korkes in Bereitschaft hat. Ich will mit dieser Auffassung durchaus nicht bestreiten, dass vielleicht auch Longitudinalstösse in der Ebene der Scheibe sich fortpflanzen können, aber, wenn diese auch zugegeben werden, so sind die Transversalbewegungen doch die bei weitem heftigsten und die Klangfiguren allein bestimmenden. An diesem Sachverhalt wird auch nichts geändert, wenn die Schwingungen sehr hoch, ja wenn sie so hoch werden, dass man keinen Ton mehr hört und die Klangfiguren aus sehr vielen Knotenlinien bestehen, die wegen ihres sehr nahen Zusammenwirkens vermuthen lassen, man hätte es nur mit longitudinalen Schwingungen zu thun. Auch hier hat bereits Savart darauf aufmerksam gemacht, dass bei derartigen Tonübertragungen *unhörbare* Schwingungen ihre Klangfiguren liefern können.

2. Es liegt für jetzt durchaus nicht in meiner Absicht, näher auf Membranschwingungen einzugehen und habe ich im vorausgehenden nur andeuten wollen, dass man vorsichtig sein muss in der Beurtheilung davon, ob man es mit Transversal- oder mit Longitudinalschwingungen zu thun habe. Bei sehr hohen Obertönen entscheidet hierbei auch meines Erachtens keineswegs die Bewegung des Sandes oder Pulvers, welches aufgestreut wird, denn bei solchen *Transversalobertönen* sind die

Excur  
Sand  
mikro

I  
eine  
mir r  
nämli  
des S  
jetzt  
Hr. A  
gekor  
word  
Satin  
liches  
einer  
auch  
gung  
Mem  
recht  
nehm  
oder  
der  
sche  
Gab  
gem  
gung  
men  
zung  
so v  
läng

verl  
Ob  
Als  
Fer

Excursionen der Membranen und Scheiben so gering, dass der Sand sich zu verschieben scheint, wo er doch nur sich in mikroskopisch feiner hüpfender Bewegung befindet.

Bevor nun bei solchen Schwingungen von Membranen eine wirkliche Entscheidung getroffen werden kann, schien es mir nothwendig, eine Frage ihrer Lösung entgegenzuführen, nämlich die: *Wie sieht es mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in membranösen Körpern aus?* Diese Frage ist bis jetzt meines Erachtens noch nicht zu lösen versucht worden. Hr. Antolik ist mit ihr bei seinen Versuchen in Verbindung gekommen, aber ein brauchbares Resultat ist hierbei nicht erzielt worden. Bei einem Versuch mit einer Membran von schwarzem Satiné-Papier — ich verstehe darunter mit Antolik gewöhnliches schwarzes Buntpapier, wie man es überall findet, auf einer Seite schwarz und glatt — und in Verbindung hiermit, auch mit einer kreisrunden Glasscheibe<sup>1)</sup>, lässt er die Schwingungen einer Stimmgabel auf die Mitte der Scheibe, bez. die Membran, und zwar durch den Stiel der Gabel, welche senkrecht aufgesetzt wurde, übertragen. Ich kann unmöglich annehmen, dass hierbei Longitudinalschwingungen der Scheibe oder der Membran herauskommen. Der die Schwingungen der letzteren hervorrufende Oberton der Gabel wird mit Wahrscheinlichkeit als  $c^5$  angenommen, während der Grundton der Gabel ein  $a$  mit 218 Schwingungen lieferte. Die von Antolik gemessene Wellenlänge der vermeintlichen Longitudinalschwingung bei der Glasscheibe war 83 mm, die bei der Papiermembran 28,5 mm. Legt man für Glas eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit von rund gerechnet 5000 m zu Grunde, so würde diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit der Wellenlänge  $\lambda = 0,083$  m eine Schwingungszahl

$$n = \frac{5000}{0,083} = 60242 \text{ m}$$

verlangen. Der mit einer *Wahrscheinlichkeit* angenommene Oberton der Gabel, das  $c^5$ , macht aber 4096 Schwingungen. Also so kann der Zusammenhang wohl nicht gewesen sein. Ferner, wenn wir einmal die Membran berücksichtigen und

1) Siehe aber unter 3. citirte Abhandlung p. 246 und Fig. 63.

umgekehrt aus  $\lambda = 28,5$  mm und  $n = 4096$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in ihr berechnen, so erhalten wir

$$v = 0,0285 \cdot 4096 = 116,7 \text{ m.}$$

Ich werde hernach aber nachweisen, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in solchem Papier rund gerechnet 1900 m beträgt. An einer anderen Stelle lässt Hr. Antolik einmal die Möglichkeit zu, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in diesem Papier könne gleich der in der Luft sein, und rechnet hiernach in Verbindung mit der auf der Membran angenommenen vermeintlichen Longitudinalwellenlänge gleich 8 mm einen Ton mit 55000 Schwingungen heraus. Wird dagegen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in diesem Papier, wie angegeben, factisch rund gleich 1900 m gerechnet, so müsste die hiermit zu erhaltende Schwingungszahl

$$n = \frac{1900}{0,008} = 237500$$

werden. Man überzeugt sich, dass hier Voraussetzungen, sei es über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, sei es über die Wellenlängen, sei es über die Tönhöhen, vorliegen, welche bedenklich sind. Vor allem muss hier folgender Satz seine unumstößliche Richtigkeit behalten: Wenn wir aus der Wellenlänge  $\lambda$  und der Schwingungszahl  $n$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bestimmen wollen, so muss erstens complete Sicherheit vorhanden sein, dass wir es in der gemessenen Grösse  $\lambda$  wirklich mit einer *Longitudinal*- und nicht mit einer Transversalwellenlänge zu thun haben; zweitens muss es möglich sein, die Zahl  $n$  entsprechend genau zu bestimmen. Was den ersten Punkt betrifft, so muss hervorgehoben werden, dass unter Umständen, selbst wenn der Körper heftige longitudinale Schwingungen ausführt und sich Knotenlinien in schönster Form auf ihm bilden, dennoch diese Knotenlinien von gleichzeitigen Transversalschwingungen in ihrem Abstand bestimmt werden können. Man denke nur an einen longitudinal schwingenden Stab, auf welchen Sand gestreut wird und auf dem sich vielleicht 14 Knotenlinien in fast gleichem Abstand voneinander bilden. Wenn wir diese Knoten bei der Schallgeschwindigkeitsmessung zu Grunde legen wollten, so würde dies absolut verwerflich sein, denn bekanntermaassen kann bei einem solchen

longitu  
welche  
klingen  
deren  
digkeit  
Werth  
erregt  
wir, w  
stand  
Ich m  
wahrse  
in lon  
zeitig  
dann

V  
Schwi  
zu ho  
hierbe  
gesetz  
unhör  
auch  
gung  
zahl  
einen  
cylind  
schwi  
wie e  
streif  
einer  
ruht,  
15 cr

zu b  
jeder  
werd

longitudinal schwingenden Stabe derjenige Transversalton, welcher mit dem Longitudinalton nahezu unisono ist, mitklingen<sup>1)</sup>; er bestimmt der Hauptsache nach die Knoten, und deren Abstand als  $\lambda/2$  bei der Berechnung der Schallgeschwindigkeit zu verwerthen, würde ja zu einem völlig unbrauchbaren Werthe der letzteren führen. Denn, falls der Stab longitudinal erregt wird mit einem Longitudinalknoten in der Mitte, müssen wir, wenn  $L$  die Länge des Stabes ist,  $L/2$  und nicht den Abstand der Transversalknoten als halbe Longitudinalwelle rechnen. Ich mache auf diese Thatsache aufmerksam, weil es mir höchst wahrscheinlich ist, dass auch bei Membranen, falls sie wirklich in longitudinale Schwingungen versetzt werden, dennoch gleichzeitig auch in transversale gerathen können, welche letzteren dann die Hauptanordnung der Sandanhäufungen besorgen.

Was den zweiten Punkt, nämlich die Bestimmung der Schwingungszahl  $n$  betrifft, so kann diese, falls die Töne nicht zu hoch sind, mit Hülfe des Ohres ermittelt werden. Wie hierbei zu verfahren ist, wird hernach ausführlich auseinander gesetzt werden. Sind die Töne zu hoch, ja hat man es mit unhörbaren Schwingungen zu thun, so lässt sich vielleicht auch aus den Dimensionen des Körpers, welcher die Schwingungen überträgt, nach bekannten Formeln die Schwingungszahl berechnen. Man kann z. B., wie schon Savart es machte, einen in ein dickes Bret  $BB$  eingeschlagenen kurzen Stahlcylinder  $s$  mit dem Violinlager  $vv$  in seine transversale Grundschwingung versetzen und an ihm an seinem unteren Ende, wie es die Fig. 6 zeigt, eine Metall-Lamelle oder einen Cartonstreifen, oder wenn man will, auch einen Rahmen, der mit einer Membran überzogen und sonst auf Kautschukfüßchen ruht, anlehnen. Wäre der Cylinder z. B. 2,3 mm dick und 15 cm lang, so wäre die Schwingungszahl nach der Formel

$$n = \frac{\epsilon^2 \pi \cdot r}{4 L^2} \sqrt{\frac{E \cdot g}{s}}$$

zu berechnen.<sup>2)</sup> Man erhielt hierbei  $n = 7173$ , eine Zahl, die jedenfalls mit dem Ohr nicht mehr ganz sicher festgestellt werden kann.

1) Vergleiche meine Akustik p. 168 ff.

2) Vergl. meine Akustik p. 140.

Aber derartige Berechnungen nach einer Formel stimmen, wie ein einfacher Versuch zeigen wird, vielleicht sehr wenig mit der Erfahrung überein. Denn wenn der kurze Metallcylinder z. B. in ein Holzbret, eine Holzlatte, eingeschlagen wird, so schwingt ein guter Theil des Bretes oder der Latte mit, oder vielmehr das ganze Bret und die ganze Latte theiligt sich an den Schwingungen des Metallcylinders und kann es kommen, dass der Ton, den man beim Anstreichen des Cylinders wirklich erhält, sehr wesentlich tiefer ist wie der berechnete Ton. So fand ich z. B., dass ein Stahlcylinder von 2,3 mm Durchmesser, der in eine 20 cm lange, 3 cm breite und 2 cm dicke Holzlatte nahe am einen Ende soweit eingeschlagen war, dass er ganz durch die Latte durch ging und nur noch mit einem 26 mm langen Stück frei herausragte, wenn dies dann mit dem Violinbogen angestrichen wurde, beim Vergleich des Tones mit dem Sonometer ein  $n = 1776$  Schwingungen ergab, während das berechnete  $n = 2298$  war. Als ich denselben Stahlcylinder aus der Latte heraus brachte und in einem schweren Metallschraubstock befestigte, war das mit dem Sonometer festgestellte  $n = 2000$ . Man erkennt hieraus, dass die theoretische Berechnung der Schwingungszahlen von solchen kurzen Metallcylindern mit einem festen und einem freien Ende kaum brauchbare Resultate liefern wird.

3) Ich wende mich nunmehr zunächst zur vorläufigen Andeutung der Methode, welche ich zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in membranösen Körpern handhabte. Zu diesen Körpern sind zunächst alle Papiersorten zu rechnen; ferner Papiere, die z. B. mit einem Stoffe, Oel, Wachs u. s. w. imprägnirt sind oder die einen Ueberzug von einem Stoffe, etwa einem Farbstoffe, erhalten haben; ferner gehören hierher Schnüre, Leinwand- und Baumwollentoffe, Seide; ferner thierische Membranen u. s. w. Solche Stoffe geben im Folgenden die tongebenden Körper ab, und zwar verwendete ich diese Körper nur in *Streifenform*. Anfangs erwartete ich nicht, dass solche Streifen in so regelmässige *Longitudinalschwingungen* versetzt werden könnten, bei der sie Longitudinaltöne lieferten, deren Schwingungszahlen sich *mit Hülfe des Ohres* feststellen liessen. Das Abschneiden von solchen Streifen, wenn sie überall gleich breit sein sollen, ist, namentlich wenn die Streifen über 1 m lang verwendet werden,

nicht immer leicht möglich und verfuhr ich hierbei meistens wie folgt. Auf einem langen dicken Bret *BB* (Fig. 7) von Lindenholz wurden mit Bleistift zwei parallele Linien *pq* und *rs* gezogen: für meine Streifen in einem Abstand von 15 mm. Sodann wurde hierauf z. B. das von einer Papierrolle zu entnehmende Papier *PP* gelegt, sodass der vordere Rand *xy* des aufgelegten Papiers etwas über *pq* hinausragte. Dann wurde ein langes Holzlineal *LL* mit seiner vorderen Kante so aufs Papier gelegt, dass diese Kante genau in der Richtung von *pq* zu liegen kam, in welcher Lage sodann das Lineal an seinen Enden mit zwei Nägeln zugleich mit dem Papier auf dem Bret *BB* festgenagelt wurde. Alsdann erfolgte mit einem scharfen Messer der Abschnitt des Papiers längs *pq*. Dann wurden die beiden Nägel herausgezogen, das Lineal verschoben und zunächst das Papier genau wieder mit der soeben erhaltenen geradlinigen Schnittlinie an *pq* angelegt und mittelst einer Anzahl Weissstifte in dieser Lage aufs Bret angeheftet, jedoch so, dass die Stifte das Papier nicht durchbohrten, sondern nur mit den Stahlspitzen anstiessen und so mit den breiteren Messingknöpfchen das Papier nur festklemmten. Dann wurde das Lineal wieder aufs Papier gelegt, und zwar nunmehr genau längs der Linie *rs*, dann wieder aufgenagelt und zuletzt mit dem Messer der zweite Schnitt längs *rs* ausgeführt. Nach Entfernung des Lineals erhält man so regelrechte Streifen. Verschmähmt man es, hiernach zu verfahren, so wird mancher Streifen, falls man nicht noch eine Hülfe zum Festhalten des Lineals beansprucht, namentlich bei sehr dünnen und glatten Papieren, missrathen. Es ist ja bei Longitudinalschwingungen solcher Streifen nicht gerade nöthig, dass sie genaue Parallelabschnitte bilden, aber wenn sonst alles in möglichster Regelmässigkeit hergerichtet wird, wird man auch regelmässige Streifen verwenden wollen. Falls die Streifen nur etwa ein halbes Meter lang sind, kann man sie selbstverständlich auch mit einem gewöhnlichen Parallellineal erhalten, ohne dass eine besondere Festmachung von diesem nöthig wäre.

Es gibt Stoffe, welche nur Streifen von kürzeren Längen herzustellen gestatten, z. B. Papiere, die nur in gewöhnlicher Bogenform zu erhalten sind. Müssen nun doch längere Streifen verwendet werden, so kann man zwei kürzere Streifen an-



einander leimen. Eine kleine Unregelmässigkeit kommt hierdurch in den Streifen, doch hat dieselbe aufs Endresultat kaum einen Einfluss.

4. Zur Einspannung der betreffenden Streifen bediente ich mich einer Einrichtung, welche zunächst an der Hand der Fig. 8 erläutert werden soll. Ich möchte sie eine „akustische Bank“ oder „akustische Latte“ nennen. Dieselbe empfiehlt sich für eine ganze Reihe akustischer Experimente. *LL* ist eine 2,8 m lange, 8 cm breite und 3 cm dicke Latte von Birnbaumholz. Dieselbe kann mit ihren Enden auf zwei Tische, am besten Stellische, aufgelegt und mittelst Klammern festgeschraubt werden. Längs ihrer lassen sich die Schieber *S* und *S'* verschieben, welche ebenfalls von Birnbaumholz ausgearbeitet, 16 cm hoch, 11 cm breit und 3,5 cm dick sind. Am unteren Ende haben sie je einen dem Querschnitt der Latte *LL* entsprechenden rechteckigen Ausschnitt, um längs jener verschoben und mittelst der Holzschrauben *h* und *h'* in geeigneter Entfernung von einander festgestellt werden zu können. Die nähere Einrichtung der Schieber zeigt die Fig. 9a und b. Die Fig. 9a stellt zunächst die Hauptform eines Schiebers dar, welcher ausser dem schon erwähnten Ausschnitt *x* noch einen kreisrunden Ausschnitt *y* von 32 mm Durchmesser und oben einen Winkelausschnitt *z* besitzt. Der Ausschnitt *y* dient dazu, um Röhren oder Stäbe an zwei Stellen, z. B. in je einem Viertel ihrer Länge, von den Enden an gerechnet, zu befestigen, wobei sich in vorzüglicher Weise Gummistopfen verwenden lassen, die dem äusseren Caliber der Röhre oder des Stabes entsprechend durchbohrt sind. Ferner sind an jeden Schieber an den Stellen *k* und *k'* zwei Klemmen, aus Messing gearbeitet, angeschraubt, und sind dies eben die Klemmen für die Abgrenzung und Festklemmung unserer Membranstreifen. Diese Messingklemmen bestehen, wie die Fig. 9b zeigt, aus zwei Stücken *u* und *t*, nämlich einem Winkelstück *u* welches mit zwei Messingschrauben auf dem Holzschieber fest aufgeschraubt ist, und einem Klemmbacken *t*, der durch die Schrauben *δ*, *δ'* zwischen dem feststehenden Messingtheil *u* und sich selbst den Streifen festklemmt. Der Winkelausschnitt *z* ist nun, wie die Fig. 9b zeigt, von der Mittelebene der Dickenseite des Holzschiebers

an nach beiden Seiten hin abgeschrägt, sodass dieser Winkelausschnitt eine Kante bildet, auf welche sich ebenfalls Stäbe und Röhren auflegen lassen. Sollen diese in einer ihnen ertheilten Lage festgehalten werden, so geschieht dies mittelst eines dicken Bindfadens, der durch einen Wirbel  $w$  angezogen werden kann. Dies wird aber dadurch ermöglicht, dass der Holzschieber nach oben bis auf die Tiefe des Winkelausschnittes  $z$  in seiner Mittelebene durchsägt ist. Der Bindfaden kann dann an der linken Dickenseite des Holzschiebers festgemacht, dann in den Sägeschnitt eingezogen werden, um so unter sich die Röhren festzuhalten, falls rechts der Wirbel  $w$  angedreht wird. Die Figur wird keinen Zweifel übrig lassen, wie die Sache gemeint ist. Wird der Winkelausschnitt  $z$  in in seinen zugeschrägten Kanten zu starr angesehen, so kann man durch Kautschuk- oder Filzunterlagen die Röhren oder Stäbe mit mehr Elasticität auflagern lassen. Die Auflage von Stäben und Röhren in den Winkelausschnitten  $z$  kommt insbesondere für Transversalschwingungen in Betracht, namentlich dann, wenn die tönenden Körper auch mal in verticaler Lage verwendet werden sollen. Die runden Ausschnitte  $y$  gestatten, wie man erkennt, insbesondere mit dem zweiten Longitudinal-Oberton Stäbe und Röhren zu verwenden, wobei dann die Latte  $LL$  (Fig. 8) ebenfalls in verticaler Lage befestigt werden muss, um longitudinale Stösse auf einer unten angebrachten Scheibe oder Membran in transversale umzusetzen, kurz man wird finden, dass eine solche Einrichtung in der Akustik mannigfache Anwendungen finden kann. Für unseren jetzigen Zweck sind die Schieber  $S$  und  $S'$  mit den Messingklemmen bei  $k$  und  $k'$  (Fig. 9b) die Hauptsache.

Dass nicht an jedem Holzschieber bloß eine Messingklemme sondern derer *zwei* angebracht wurden, also im ganzen vier, hat seinen Grund darin, dass es sich im Laufe der folgenden Untersuchung mehrfach als nothwendig erwies, *zwei* gleichlange Streifen von verschiedenen Stoffen, neben einander mit ihren Longitudinaltönen vergleichen zu können.

5. Die ausgespannten membranösen Streifen wurden von mir zwischen dem Daumen und Zeigefinger angestrichen, nachdem diese Finger mit feingepulvertem Colophonium überzogen sind. Es zeigte sich jedoch bald, dass es misslich war, dieses

Colophonium rasch wieder von den Fingern wegzubekommen, und zog ich, um die Finger nicht mit Colophonium in Verbindung zu bringen, einen Glacéhandschuh an. Taucht man nun den Daumen und Zeigefinger ins Colophonium, so kann man mit viel grösserer Sicherheit und Reinheit die Longitudinaltöne hervorrufen. Auch reicht dann ein einmaliges Eintauchen ins Colophonium für vielfaches Anstreichen aus. Der Handschuh ist ja in kürzester Zeit an und ausgezogen und empfiehlt sich ein solcher namentlich auch beim Longitudinalstreichen von Saiten und Metallstäben.

Die Streifen der longitudinal schwingenden Körper sind hiernach an ihren beiden Enden fest. Sollen sie ihren Longitudinalgrundton geben, so müssen sie in ihrer Mitte oder auch eine Strecke entfernt von der Mitte angestrichen werden. Kommt es vor, dass bei längerem Streifen, dem vielleicht einmal der zweite Longitudinaloberton entlockt werden soll, bei welchem sich ein Schwingungsknoten in der Mitte des Streifens zu bilden hat, so muss man den letzteren mehr nach einem der festen Enden hin anstreichen.

Es gibt auch Stoffe, die sich in der angegebenen Weise nicht in Longitudinalschwingungen versetzen lassen, z. B. Wachs, dessen Oberfläche zu glatt und zu fettartig ist. Ich verfahre bei diesen Körpern so, dass ich beiderseits mitten auf die Streifen zwei kleine Streifen Seidenpapier aufklebe und den Strich über diese gehen lasse. Die kleine Masse des Seidenpapiers und das Bischen Gummi übt kaum einen Einfluss auf die Tonhöhen aus. Ein ähnliches muss z. B. eintreten bei Löschpapier und Löschcarton, bei welchen Körpern, wenn man sie mit dem Colophonium überzogenen Fingern anstreicht, Papiertheile in grösserer Menge abgerieben werden.

6. Welche Stoffe sind nun zu den Körpern zu rechnen, welche ich als „membranöse“ bezeichne? Die Antwort ist leicht zu geben: es sind alle die Stoffe, welche gestatten, dass sie Membranen liefern können, welche sich in irgend einer Weise aufspannen lassen. Solcher Stoffe gibt es eine sehr grosse Menge, und wenn ich im folgenden Resultate über Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in solchen Medien mittheile, so leuchtet ein, dass ich mich in der Auswahl beschränken musste, dass ich aus den verschiedenen Gruppen, in welche

sich alle diese Körper bringen lassen, nur einige Repräsentanten berücksichtigen konnte. Denn in der That zählen solche Stoffe nach Hunderten.

Ich möchte nun folgende Gruppen unterscheiden:

*Erste Gruppe.* Sie umfasst alle Körper, welche als *Papiere* bezeichnet werden und zwar Papiere, welche nicht mit einem Stoff imprägnirt sind oder keinen Ueberzug von einem anderen Stoff erhalten haben, oder nicht in bestimmter Weise sonst, wie z. B. das Pergamentpapier behandelt worden sind. Also in diese erste Gruppe gehören alle Schreibpapiere, Zeichenpapiere, Seidenpapiere, Packpapiere u. s. w.

*Zweite Gruppe.* Hierher gehören Papiere, welche noch irgend eine Veränderung erlitten haben, wie z. B. gewöhnliche farbige Papiere, Pergamentpapiere, Wachspapiere, Oelpapiere u. s. w.

*Dritte Gruppe.* Sie enthält Körper, die als Seiden-, Leinen-, Baumwollen- und Wollenstoffe in Betracht kommen. Hier ist man bei den Experimenten leicht daran, weil diese Stoffe ja alle auch in Bandform der verschiedensten Art vorkommen.

*Vierte Gruppe.* Hierher rechne ich die Körper der vorausgehenden Gruppe, aber mit einer Imprägnirung, bez. einem Ueberzug. Es gehört hierher demgemäss alles was Wachstuch, Pausleinwand u. s. w. heisst.

*Fünfte Gruppe.* Alle Körper die als Kautschuk und Gummistoffe figuriren.

*Sechste Gruppe.* Sie enthält Membranstoffe, direct aus dem Pflanzenreiche entnommen, wie z. B. Baststreifen, Holzspäne u. s. w.

*Siebente Gruppe.* Membranöse Körper aus dem Thierreiche: Thierblasen, Darmmembranen und Felle.

*Achte Gruppe.* Membranöse Körper aus Metallen hergestellt. Sobald sich nämlich Metalle so dünn herstellen lassen, dass sie als Membranen verwendet werden können, werden wir Streifen hiervon mit grosser Leichtigkeit nach der oben angegebenen Methode in Longitudinalschwingungen versetzen können. Es leuchtet aber ein, dass die Stoffe der letzten Gruppe hier eigentlich nicht in Betracht gezogen zu werden brauchten, weil diese Stoffe auch in beliebigen Formen als

Saiten, Stäbe, Röhren existiren, bei welchen man ja die Schallgeschwindigkeit vielfach schon kennt. Ein gleiches wird von einzelnen Körpern der sechsten Gruppe gelten.

7. Ich wende mich nun zur näheren Auseinandersetzung der Methode der Beobachtung und Berechnung der gewonnenen Beobachtungszahlen. Die Methode besteht darin, die Schwingungszahl  $N$  eines Longitudinaltons und die hierzu gehörige Wellenlänge  $\lambda$  direct zu bestimmen und zwar erstere nach dem Gehör und letztere durch Messung mit einem Millimetermaassstab, demgemäss dann  $v$  aus der Gleichung

$$v = \lambda \cdot N$$

gefunden wird. Man gelangt nun hierzu durch ein gutes Gehör unter Zuhülfenahme eines Tonmessers. Als letzterer ist der Appunn'sche Tonmesser für die „kleine“ Octave mit  $c = 128$  bis  $c^1 = 256$  Schwingungen mit je Abständen von 4 zu 4 Schwingungen bekannt. Nach diesem Apparat habe ich mir aber für die „eingestrichene“ Octave einen zweiten Apparat bauen lassen und zwar von dem hier in Marburg wohnenden geschickten Instrumentenmacher Brambach. Da auch dieser Apparat Intervalle von 4 zu 4 Schwingungen haben sollte, so waren 65 Zungen nöthig, um das  $c^1$  bis zum  $c^2$  zu liefern und somit Schwingungszahlen von 256 bis 512 zu haben.

Die Lamellen der membranösen Körper wurden gemäss meiner Auseinandersetzung an der Hand der Figuren 8 und 9 an beiden Enden festgeklemmt, und da nur die Longitudinal-Grundtöne dieser Lamellen Verwendung fanden, so waren demnach je die abgegrenzten Längen:

$$L = \frac{\lambda}{2} \text{ und somit } 2L = \lambda.$$

Die Abmessung dieser Länge  $\lambda/2$  an den Messingklemmen geschah mit einem Metallbandmaass, von dessen Richtigkeit ich mich überzeugt hatte. Die Eintheilung desselben waren Millimeter und wurde  $\lambda/2$  nur auf ganze Millimeter abgegrenzt verwendet.

Die Bestimmung der Schwingungszahl  $N$  des Longitudinaltons der Streifen geschah nach dem Gehör und zwar nach der Auffassung der Octaven-Intervalle, wie es ja allgemein geschieht, wenn man z. B. den Längenelasticitätsmodulus durch Längen-

schwingungen von Saiten oder Stäben bestimmen will. Es wurde demgemäss die Lamelle angestrichen; dann wurde am Tonmesser die Zunge gesucht, welche als eine tiefere Octave des Lamellentons am genauesten nach dem Gehör erkannt wurde. Die Nummer dieser Zunge wird im folgenden immer mit  $a$  bezeichnet werden. Dann wurde nach einer vorhandenen Tabelle, welche von 0 bis 64 gleich die zu diesen Nummern  $a$  gehörigen *Transversal*-Schwingungszahlen  $n$  der Zungen enthält, dieses  $n$  notirt. War nun vielleicht einmal  $n$  gleich  $N$ , so war sofort  $\lambda \cdot n = (v)$  die gesuchte Fortpflanzungsgeschwindigkeit. So aber allermeistens  $n$  eine tiefere Octave von  $N$  und zwar die nächsttiefste, oder zweittiefste oder drittiefste war, so musste, falls zunächst  $\lambda \cdot n = (v)$  berechnet war, diese Zahl  $(v)$  mit 2, 4 oder 8 multiplicirt werden, um schliesslich z. B.  $4 \cdot (v) = v$  als gesuchte Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu erhalten. Es wurde also absichtlich nicht gleich die richtige Unter octave festgestellt, sondern es geschah dies erst nachträglich. Im ersteren Falle wären dann sogleich z. B.  $\lambda \cdot 4n = v$  zu berechnen gewesen. Warum diese *nachträgliche* Entscheidung der Unter octaven eintrat, wird im Verlaufe der nächsten Mittheilungen klar werden. *Beispiel.* Ein Streifen einer leinenen Schnur lieferte:

$$\frac{\lambda}{2} = 1066 \text{ mm} = 1,066 \text{ m}; \lambda = 2,132 \text{ m.}$$

$$a = 39; n = 412$$

$$(v) = 2,132 \cdot 412 = 878,3; v = 2 \cdot (v) = 2 \cdot 878,3 = 1757,6,$$

da erkannt wurde, dass  $n$  als die nächste Unter octave vom Streifenton genommen werden musste. Es empfiehlt sich überhaupt bezüglich der Octaven eine Nomenclatur zu gebrauchen und schlage ich die Bezeichnung „Ober-“ und „Unter octave“ vor mit dem Zusatznummern 1, 2, 3 u. s. w. Demgemäss ist  $c^2$  z. B. die 2. Ober octave von  $c$  und zugleich die 3. Unter octave von  $c^5$ .

8. Bevor ich nun Resultate meiner Beobachtungen mittheile, dürfte es sich empfehlen, die Genauigkeit der auf diesem Wege zu erlangenden Werthe der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zu ermitteln, sofern diese Genauigkeit zunächst von der Bestimmung der Schwingungszahlen  $n$  abhängt. Hierbei sind also auszuschliessen, vielleicht sehr in Betracht kommende Ab-

weichungen, die durch Unregelmässigkeit des Materials der membrannösen Körper selbst bedingt werden und von denen wir vorläufig absehen müssen.

Bezüglich der zunächst durch's Gehör festzustellenden Nummer  $a$  des Zungentons  $n$ , der eine Unteroctave des durch Streifen erlangten Longitudinalgrundtons  $N$  der betreffenden Lamelle bildet, glaube ich befähigt zu sein, selbst noch bei der dritten Unteroctave die Nummer  $a$  für diese möglichst richtig zu treffen. *Beispiel.* Die Nummer  $a = 34$  lieferte einen Ton  $n = 256 + 34.4 = 392$  Schwingungen. Ein Ton  $N$  nun, von welchem dieser Ton mit 392 Schwingungen die genaue dritte Unteroctave ist, wäre der Ton  $N = 8.392 = 3136$  Schwingungen. Ertönt dieser hohe Longitudinalton, so glaube ich befähigt zu sein, nicht  $a = 33$  oder  $a = 35$  sondern  $a = 34$  ziehen zu sollen. Zöge ich aber  $a = 33$  oder  $a = 35$ , so würde die hiernach schliesslich berechnete Schwingungszahl  $N = 8.388$  oder  $N = 8.396$  d. h. 3104 oder 3168 sein, d. h. die Schwingungszahl  $N$  wäre schliesslich um  $\mp 32$  Schwingungen falsch gefunden. Bei Zungentönen, welche als zweite Unteroctaven mit dem Tone der Lamelle erklingen, würde man um 16 Schwingungen, bei denen, welche als erste Unteroctave gelten um 8 Schwingungen irren und bei Tönen derselben Octave, würde man durch eine falsche Annahme der betreffenden Zunge sich um 4 Schwingungen in der Berechnung der Schwingungszahl  $N$  irren. Geben wir dies alles zu, so würde eine Maximalirrung um 32 Schwingungen bei den höchsten Tönen, die im folgenden vorkommen, angenommen werden müssen. Angenommen nun, ein Lamellenton von 3136 Schwingungen habe einer Halbwelle  $\lambda/2 = 307$  mm, mithin einer Ganzwelle gleich 614 mm angehört, so wäre, wenn wir die als richtig erkannte Nummer 34 gezogen hätten, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $v = 0,614.3136 = 1925,5$  m gefunden worden. Hätte man dagegen  $a = 33$  oder 35 gezogen, so wäre  $v = 1905,8$  bzw.  $v = 1945,1$  gefunden worden, d. h. die Schallgeschwindigkeiten wären um 19,7 m verschieden von dem als richtig erscheinenden Werthe abgewichen. Berechnen wir dies nach Procenten, so würde dies heissen: man habe die Schallgeschwindigkeit auf ca. 1,2 Proc. richtig gefunden. Ein solches Resultat muss aber vollkommen befriedigen.



9. Die vorausgehenden numerischen Ableitungen lassen sich noch in einer allgemeiner gültigen Form gewinnen. Unter der Voraussetzung, dass der Ton  $n$ , nach welchem wir die Höhe des Longitudinaltons  $N$  berechnen, die 3. Unter octave ist, und dass wir zugeben, wir irrten uns im Maximo um eine Nummer bei dem Tone des Sonometers, so wäre dieser berechnete Longitudinalton gleich

$$N = \{256 + (a \pm 1) 4\} \cdot 8 = (256 + 4a) 8 \pm 32$$

und somit die berechnete Fortpflanzungsgeschwindigkeit gleich

$$v = (256 + 4a) 8 \cdot \lambda \pm 32 \cdot \lambda.$$

Der Fehler beträgt demgemäss in Metern:

$$\Delta v = \pm 32 \cdot \lambda,$$

und in Procenten des richtigen  $v$ :

$$\Delta' v = \frac{100 \cdot 32 \cdot \lambda}{(256 + 4a) 8 \cdot \lambda} = \frac{400}{(256 + 4a)}.$$

Wir ersehen hieraus, dass der procentische Fehler des  $v$  von  $\lambda$  unabhängig ist und nur von  $a$  abhängt. Setzen wir daher  $a$  gleich 0, d. h. denken wir einen Longitudinalton  $N$ , von welchem der tiefste Ton unseres Sonometers mit  $n = 256$  Schwingungen die 3. Unter octave ist, so wird

$$\Delta' v = \frac{400}{256} = 1,56 \dots$$

Denken wir ferner einen Longitudinalton  $N$ , von welchem der höchste Ton unseres Sonometers mit  $n = 512$  Schwingungen die 3. Unter octave ist, so wird

$$\Delta' v = \frac{400}{256 + 4 \cdot 64} = \frac{400}{512} = 0,78.$$

d. h. die Genauigkeit der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit wächst, dieselbe Unter octave des Tones  $a$  immer vorausgesetzt, für höhere Longitudinaltöne.

Falls die Töne unseres Sonometers die 2. Unter octave von den festzustellenden Longitudinaltönen der Streifen bilden, wird der procentische Fehler

$$\Delta' v = \frac{100 \cdot 16 \lambda}{(256 + 4a) 4 \lambda} = \frac{400}{256 + 4a}$$

sein, d. h. der procentische Fehler bleibt derselbe wie vorhin

und ebenso wird dies der Fall sein, wenn wir annehmen, wir hätten es bei den Tönen unseres Sonometers mit der 1. Unter-octave oder dem Gleichklang zu thun.

10. Es muss nun bemerkt werden, dass zweifellos die Annahme, man könne sich in der Nummer unseres Sonometers irren, um so weniger zutrifft, je näher dessen Töne an die Töne der Longitudinaltöne heranrücken und werden demgemäss unsere im vorausgehenden berechneten Maximalabweichungen für  $v$  nothwendig weniger wahrscheinlich sein, wenn wir es mit Longitudinaltönen zu thun haben, die gerade nicht um 3 Octaven höher sind wie die Töne unseres Sonometers d. h. es wird sich überhaupt empfehlen, nicht zu kurze Membranstreifen zu verwenden. Da nun aber das einmal benutzte Sonometer nur Töne liefert, welche von 4 zu 4 Schwingungen höher oder tiefer werden, so sind wir gewissermaassen gezwungen, uns beim  $n$  um 4 Schwingungen zu irren. Es existirt jedoch noch eine Thatsache, welche die Genauigkeit der Tonbestimmung nach einem solchen Tonmesser wesentlich erhebt, nämlich die: dass wenn man zwei *benachbarte* Zungentöne zusammen erklingen lässt, *das Ohr als Resultante deutlich einen Ton von mittlerer Tonhöhe wahrnimmt*. Ich mache von dieser Thatsache schon lange den ausgiebigsten Gebrauch. Finde ich demgemäss dass z. B. die Zunge  $a = 15$  etwas zu hoch, die Zunge  $a = 14$  etwas zu tief, so lege ich ein  $a = 14,5$  zu Grund.

Man wird nun einwenden, warum ein solches Sonometer anwenden mit *sprungweis* fortschreitenden Tönen? Warum nicht zur Tonhöhenermittelung eine andere voraussichtlich sicherere Methode anwenden? Vielleicht mit Zuhilfenahme einer Saite, deren Lage man durch einen Schieber ganz continuirlich verändern kann bis eben der Transversal- oder Longitudinalton derselben mit dem fraglichen Tone unisono klingt, oder vielleicht nur die tiefere Octave von diesem ist? Soll eine *solche* Methode wirklich zu dem erwünschten Ziele führen, so muss selbstverständlich ein Weber'sches Monochord mit senkrecht aufgespannter Saite verwendet werden. Diese Saite muss, falls sie ihren Grundton, sei es transversal oder longitudinal schwingend, gibt, zunächst auch nach einer Normalstimmgabel ihrem Grundtone nach bestimmt werden, am besten jedenfalls so, dass man ihre Länge oder die Spannung oder beides so

lange regulirt, bis sie mit der Gabel unisono klingt, was mit Hülfe von Schwebungen zu erreichen ist. Da ein Schieber nothwendig ist, welcher längs der Saite eingestellt werden soll, so muss dieser so eingerichtet sein, dass er nicht zerzt, wie es ja beim Weber'schen Monochord der Fall ist. Die Einstellung dieses Klemmschiebers auf die richtige Länge der Saite wird selbstverständlich aber nur nach verschiedenem Probiren, Verschieben und Tonerregen der Saite und daneben der Lamelle gelingen. Von einer solchen Methode musste ich absehen, da es sich bei meiner Untersuchung um Hunderte von Tonhöhenbestimmungen handelte. Aber ich konnte auch von ihr aus einem anderen Grunde absehen. Denn die tongebenden membranösen Körper sind ja in ihrer Structur durchaus nicht zu den absolut regelmässigen Körpern zu rechnen und wir werden ja später sehen, welche Abweichungen in der Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei einem und demselben Stoffe wirklich vorkommen können. Man wird sich überzeugen, dass auf diese stofflichen Unregelmässigkeiten ganz andere Abweichungen in den Werthen von  $v$  zu setzen sind als wie die, welche wir oben als Maximalabweichungen kennen lernten. Ich wiederhole, dass diese oben berechneten Fehler in der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit berechnete Maximalfehler sind, dass in Wirklichkeit diese wohl überhaupt nicht mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen sind. Mit Rücksicht hierauf bemerke ich noch folgendes. Nachdem ich eine Nummer des Sonometers gezogen hatte, welche mir mit dem Longitudinalton des Streifens zunächst übereinzustimmen schien, begann die genauere Prüfung in der Art, dass ich die benachbarten Nummern zog, wieder prüfte, bis ich eben dem Gehör nach vollkommen befriedigt war. Namentlich trat das letztere ein, wenn beim gleichzeitigen Hören der beiden Töne  $N$  und  $n$  der Logitudinalton  $N$  des Streifens neben dem Transversalton  $n$  des Sonometers sich eigentlich gar nicht bemerklich machte, was ja bei vollkommenen Octavenklängen der Fall ist.

11. Bei der absoluten Tonhöhenbestimmung von Longitudinalschwingungen kommt aber meistens noch ein ganz anderer Umstand in Betracht, der von fundamentaler Bedeutung ist. Ich meine die wirkliche Feststellung der Ordnungszahl der Octave, d. h., wenn der Longitudinalton gehört wird

und ein tieferer Ton des Sonometers hiermit verglichen wird, die Entscheidung darüber: *welche Oberoctave bildet denn der Longitudinalton  $N$  vom tieferen Vergleichston  $n$ , oder umgekehrt; welche Unteroctave ist denn der letztere Ton von ersterem?* Mit dieser Frage kommt Jeder in Verbindung, der z. B. den Längenelasticitätsmodulus aus Longitudinalschwingungen von Stäben oder Saiten bestimmen will. Die Unsicherheit, welche hier eintreten kann, existirt etwa nicht blos, wenn man es mit Verschiedenheiten von 2, 3 oder 4 Octaven zu thun hat, sondern sie kann auch schon bei Tönen eintreten, welche factisch nur um eine Octave verschieden sind, ja, selbst bei Unisonolongitudinaltönen wird es, falls sie höher und höher werden, vielleicht Manchem schwer, mit Bestimmtheit zu erkennen, dass sie wirklich Unisonotöne sind. Bei der Bestimmung von Elasticitätsmodulis, wobei *bekannte* Körper, Metalle, Glas u. s. w. verwendet werden, über deren Elasticitätsmodulus man schon im voraus ziemlich unterrichtet ist, verfährt man bekanntermassen so, dass man zunächst einmal eine plausible Octavenhöhe dem Vergleichston gegenüber annimmt und die Berechnung mit dieser Tonhöhe durchführt. Hat man sich dann um ein oder zwei Octaven geirrt, so zeigt sich dieser Irrthum bald, indem man z. B. bei Stahl für den Elasticitätsmodulus 5000 km anstatt 20000 km erhält, wonach offenbar zu schliessen ist, dass man den Longitudinalton um eine Octave zu tief geschätzt hat und somit gemäss der Formel für den Elasticitätsmodulus erst noch das 5000 mit  $2^2 = 4$  zu multipliciren hat. Hat man es dagegen mit einem, bezüglich seiner Elasticitätsverhältnisse, vorläufig ganz unbekannten Körper zu thun, so ist es meist unmöglich, mit einer angenommenen Octavenhöhe zum Ziele zu gelangen. Es bleibt dann zunächst nichts anderes übrig, als neben dem festzustellenden Longitudinalton einen zweiten *Longitudinalton* von einer Saite oder einem Stabe zu etabliren, von der oder von dem man den Elasticitätsmodulus kennt. Man kann dann die Saite oder den Stab so lange verkürzen, bis sie mit dem fraglichen Longitudinalton *unisono* klingt, was immer bei nicht zu hohen Tonlagen unschwer zu erkennen ist. Hiernach wird es nicht schwer sein, die richtige Tonhöhe des fraglichen Tones festzustellen, bez. zu berechnen.

In einer solchen Lage befand ich mich als ich die Lösung der vorliegenden Frage über die Schallgeschwindigkeiten in membranösen Körpern in Angriff nahm. Der erste Körper, welchen ich untersuchte, war gewöhnlich einseitig schwarzes Buntpapier, welches nach den Angaben von Antolik, unter der Bezeichnung „Satiné-Papier“ sich sehr zu Membranschwingungen und den hierbei in Betracht kommenden Klangfiguren eignen sollte. Ich grenzte z. B. eine Länge  $L = \lambda/2 = 381$  mm ab. Der Vergleichston des Sonometers hierzu war die Nummer  $a = 15$ . Es war mithin  $n = 316$  und somit  $(v) = 316 \cdot 0,762$ , da  $\lambda = 762$  mm  $= 0,762$  m war. Dies gab also  $(v) = 240,8$ . Nun entstand aber die Frage, welche Unteroctave ist denn dies  $n = 316$  von dem Longitudinalton  $N$  der Lamelle? Um dies zu entscheiden, nahm ich eine dünne Glasröhre und schnitt von ihr nach und nach so viel ab, bis auch sie einen Ton gab, den ich möglichst als im Unisono mit dem Lamellentone erkannte. Die so erhaltene Länge der Röhre war 1030 mm  $= 1,03$  m. Sie gab auch ihren Grundton, mithin war bei ihr  $(v) = 316 \cdot 2,06 = 650,9$ . Da nun die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles im Glase nahe 5000 m beträgt, so kann  $(v)$  nur mit 8 multiplicirt werden, um  $v = 5207,2$  m für Glas zu erhalten. Ebenso musste dann auch das  $(v)$  für das Papier mit 8 multiplicirt werden, d. h. der Streifenton war die *dritte* Oberoctave von unserem Ton  $a = 15$  oder  $n = 316$  des Sonometers; wonach  $v = 1926$  m erhalten wird.

Da der Streifenton im Vergleich zum Tone des Glasstabes jedoch schwach war, so konnte es bei geringer Aufmerksamkeit einem ungeübten Beobachter erscheinen, als wäre ersterer noch um eine Octave höher als der letztere, d. h. die 4. Oberoctave. Demgemäss wäre aber die Schallgeschwindigkeit im Streifen gleich 3852 m herausgekommen, d. h. eine Schallgeschwindigkeit gefunden, welche noch über die für Kupfer hinausginge, was wohl sofort als sehr unwahrscheinlich angesehen werden durfte. Doch ich liess eine solche Annahme einmal zu und wandte eine neue Controle an, nämlich einen Vergleich des Streifentons mit dem Longitudinalton einer *dünnen* Kupfersaite. Die letztere wurde am Weber'schen Monochord in einer Länge von 1 m durch die nöthigen

Gewichte gespannt und gab einen Longitudinalton  $N$  als eine Unteroctave von  $a = 55$  des Sonometers, und demgemäss von  $n = 476$  Schwingungen. Dieses  $n$  mit der doppelten Länge der Saite  $= 2$  multiplicirt, gab für Kupfer ( $v$ )  $= 952$  und offenbar musste dieses ( $v$ ) erst mit 4 multiplicirt werden, um für die richtige Schallgeschwindigkeit in der Kupfersaite  $v = 3808$  m zu finden. Es war demgemäss der Saitenton die 2. Oberoctave von  $a = 55$  oder  $n = 476$  des Sonometers. Wenn nun aber doch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Papierstreifen nicht 1926 m, sondern 3852 m gewesen wäre, dann wäre der Streifenton bei einer Streifenlänge von 381 mm nicht die 3, sondern die 4. Oberoctave von  $a = 15$  des Sonometers gewesen, d. h. wir müssten die Schwingungszahl  $n = 316$  nicht mit 8, sondern mit 16 multipliciren, um  $N$  zu erhalten. Dies gäbe  $N = 5056$ . Da nun die Kupfersaite bei 1000 mm Länge nothwendig ein  $N = 4.476 = 1904$  gab, so lässt sich sofort berechnen, bei welcher Länge sie 5056 Schwingungen gegeben hätte. Man findet aus einer einfachen Proportion diese Länge gleich 377 mm. Als ich diese nun von der Kupfersaite wirklich abgrenzte, konnte ich mit der grössten Bestimmtheit erkennen, dass der Streifenton der tiefere war und somit nothwendig jetzt die 1. Unteroctave von dem Saitenton bilden musste. Ferner musste der Streifenton dann genau denselben Eindruck wie der Saitenton machen, wenn man den Streifen mit einer Länge von  $381/2 = 190,5$  mm einspannt; geschah dies, so konnte ich mit der grössten Bestimmtheit erkennen, dass die beiden Longitudinaltöne, deren Tonstärke nunmehr als völlig gleich erschienen, vollkommen unisono waren. Ferner musste dies Unisono auch erkannt werden, wenn man die Saite gleich  $2.377 = 754$  mm und den Streifen wie ursprünglich gleich  $2.190,5 = 381$  mm abgrenzte, oder auch, wenn man die Saite gleich  $3.377 = 1131$  mm und den Streifen gleich  $3.190,5 = 571,5$  mm lang nahm. Alle diese tieferen Unisonos konnten mit der grössten Bestimmtheit als solche erkannt werden. Hiermit wird die Bedeutung von Toncontrollen, wie ich sie bei meiner Untersuchung mitunter anwenden musste, vollkommen erkannt werden.

(Fortsetzung folgt.)

**XI. Nachtrag zu meiner Arbeit: Theorie der  
Lösungswärme und des osmotischen Drucks;  
von C. Dieterici.**

In einer im December 1891 in den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaft zu Berlin erschienenen Abhandlung über die Theorie der Lösungen erhebt Hr. Lothar Meyer Einwände gegen van't Hoff's Theorie des osmotischen Drucks. Ich bedauere es lebhaft, diese Arbeit erst Anfang Februar 1892 unmittelbar nach Lesung der Correctur meiner Arbeit über den osmotischen Druck in diesen Annalen kennen gelernt zu haben, da ich sonst noch beim Lesen der Correctur einige jener Einwendungen, welche Hr. Meyer gegen van't Hoff geltend macht, und welche in gleicher Weise auch meine Ableitung der van't Hoff'schen Sätze treffen, berücksichtigt hätte.

Hr. Meyer hebt hervor, dass der osmotische Druck, wie er beobachtet wird, wesentlich abhängt von der Natur der halbdurchlässigen Membran. Das ist zweifellos richtig, und die von ihm mitgetheilten Beobachtungen beweisen diese Thatsache. Wir müssen also fragen, wie müssen die Membranen beschaffen sein, für welche van't Hoff's Ueberlegungen und meine strengere Ableitung jener Sätze gelten. Die Antwort ist sowohl aus van't Hoff's Arbeit, wie auch aus meiner sofort abzulesen und desshalb auch nicht besonders herausgehoben: die Membran muss eine derartige sein, dass sie eine völlig reversible Ueberführung von Wasser an Salz bez. umgekehrt ermöglicht. Das heisst also, dass, wenn wir durch sie eine Lösung vom reinen Lösungsmittel scheiden, auf erstere durch einen Stempel einen solchen Druck ausüben, dass die Diffusion gerade aufgehoben wird, und wir durch den Stempel eine gewisse Menge Lösungsmittel aus der Lösung herausdrücken, dass dann die ganze gegen das System geleistete Arbeit allein gegen die Diffusionskräfte aufgewendet wird, kein Theil derselben durch irreversible Vorgänge in der Membran, wie Reibung, durch Quellung veranlasste Deformation der Membran, Dichtigkeitsänderungen etc. absorbirt wird. Diese



Voraussetzung machen die theoretischen Ueberlegungen, indem sie die Membranen in der Vorstellung zur Ausführung völlig reversibler Kreisprocesse verwenden. Die natürlichen und die künstlich hergestellten Membranen werden der theoretischen Forderung selten, vielleicht nie genügen, wenn auch Pfeffer's Membranen dem Ideal sehr nahe gekommen zu sein scheinen. Bei dieser Sachlage müssen wir die Frage aufwerfen, ob denn der von van't Hoff theoretisch definirte osmotische Druck überhaupt eine physikalische Grösse ist, da er ja doch kaum direct beobachtet werden kann. Diese Frage ist unbedingt zu bejahen; denn der von van't Hoff definirte osmotische Druck tritt entscheidend auf, wie in meiner Arbeit dargethan ist, bei dem Lösungsprocess, wo von einer Membran gar nicht die Rede ist. Er zeigt sich hier als ein zwischen dem aufzulösenden Körper und dem Lösungsmittel wirkender molecularer Oberflächendruck, der, da er von der Temperatur abhängt, vermuthlich kinetischer Natur ist. Wenn die kinetische Theorie der Gase zu einer kinetischen Theorie der Flüssigkeiten und festen Körper ausgebaut sein wird, werden wir über die Mechanik jenes molecularen Oberflächendruckes uns klarere Vorstellungen machen können, als heute. Von Hrn. L. Boltzmann ist ja bekanntlich ein Versuch dieser Art schon ausgeführt.

Die Argumente des Hrn. Lothar Meyer, dass der osmotische Druck nicht ein Gasdruck sei, finden in meiner Arbeit ihren strengen Beweis. Ich erlaube mir nur noch den Hinweis, dass auch der Rechnungsbeweis des Hrn. Meyer, dass der van't Hoff'sche Druck gar nicht dem Boyleschen Gesetze folgt, sobald man ihn für verschiedene Lösungsmittel berechnet, seine theoretische Begründung findet in dem Satze meiner Arbeit: *Lösungen desselben Lösungsmittels* und gleicher Dampfspannungsverminderung bei gleicher Temperatur sind isotonisch. Bei verschiedenen Lösungsmitteln verhalten sich *ceteris paribus* die osmotischen Drucke umgekehrt, wie die Molecularvolumina der Lösungsmittel.

Breslau, 9. Februar 1892.

## XII. Ueber die galvanische Leitungsfähigkeit eines Wismuth-Blei-Amalgams; von Eug. Englisch.

Im April 1885 veröffentlichte Hr. Prof. Dr. Braun eine Untersuchung über „die Thermoelectricität geschmolzener Metalle.“<sup>1)</sup> Das Thermoelement  $\text{Hg} | (3\text{Hg} + 1\text{Pb} + 1\text{Bi})$ <sup>2)</sup> zeigte dabei eine besondere Eigenthümlichkeit. Die Curve, welche seine electromotorische Kraft darstellt, war bis  $180^\circ$  convex gegen die Abscissenaxe, von  $180^\circ$  bis  $210^\circ$  concav und von da an wieder convex.<sup>3)</sup>

Amalgame von so hohen Metallgehalt, wie der hier in Frage kommende, scheinen bisher nicht untersucht worden zu sein. Die Herren Matthiessen und Vogt konnten bei Quecksilberlegirungen, welche mehr als 4 Proc. des beigemischten Metalls enthielten, keine constanten Resultate erhalten. Hr. C. L. Weber war aber in einer Untersuchung über „die galvanische Leitungsfähigkeit und die thermoelectrische Stellung von Amalgamen im Zusammenhang mit der Veränderlichkeit der Structur“<sup>4)</sup> zu dem Satze gekommen, dass im *allgemeinen* der Zunahme des spec. Widerstandes der Amalgame eine Zunahme der thermoelectrischen Differenz gegen Kupfer entspreche.

Angeregt von Hrn. Prof. Braun habe ich nun untersucht, ob der höchst charakteristischen Curve der electromotorischen Kraft des Elements  $\text{Hg} | (3\text{Hg} + 1\text{Pb} + 1\text{Bi})$  eine Curve einer anderen electrischen Grösse des Amalgams  $3\text{Hg} + 1\text{Pb} + 1\text{Bi}$  analog verlaufe. Das Amalgam ist so gut flüssig wie Quecksilber und zeigt auch ein diesem sehr ähnliches Aussehen. Aenderungen der Structurverhältnisse, welche Hr. C. L. Weber zur Erklärung des eigenthümlichen Verhaltens der von ihm untersuchten Amalgame heranzieht, können hier also nicht in Frage kommen. Es lag näher im galvanischen Leitungswiderstand des Amalgams ein besonderes Verhalten zu vermuthen und dieses zu untersuchen.

1) Braun, Ber. d. Berl. Acad. 18. p. 289. 1885.

2) Gewichtstheile.

3) Braun, l. c. p. 297.

4) C. L. Weber, Wied. Ann. 23. p. 447. 1884.

Das Amalgam war dabei in eine etwa 1,2 mm weite und über 1 m lange Glasröhre eingeschlossen, welche schlangenförmig gebogen war. An die Enden der Röhre waren weitere, senkrecht stehende Glasröhren angeschmolzen, in welche die zur Zuleitung des Stromes und zur Abzweigung dienenden amalgamirten Kupferdrähte bis zu einer bestimmten Marke eingesetzt wurden. Die hohen Temperaturen wurden durch einen starken Dampfstrom hoch siedender Flüssigkeiten (Xylol 140,5°, Anilin 183°, Dimethylanilin 192°, Toluidin 198°, Xylidin 214°) hergestellt. Die das Amalgam enthaltende Glasröhre war dabei in einen Glascylinder eingesetzt, welcher durch Umwicklung mit schlecht leitenden Substanzen gegen Wärmestrahlung nach aussen geschützt war.

Die Widerstandsbestimmungen selbst wurden nach der Kirchhoff'schen Methode unter Benutzung des Differentialgalvanometers ausgeführt.<sup>1)</sup> Ein Spiegelgalvanometer mit verschiebbaren Rollen von etwa 1200 Ohm Widerstand war als Differentialgalvanometer eingerichtet. Um die richtige Einstellung des Galvanometers stets constataren zu können, war eine Pohl'sche Wippe in den Stromkreis eingeschaltet, in gleicher Weise, wie es Hr. C. L. Weber beschrieben hat.<sup>2)</sup> Dem Vergleichswiderstand war ein zweiter Rheostat als Nebenschluss beigegeben; man konnte sich dadurch dem Widerstand des Amalgams genügend nähern, um durch Interpolation einen dem wahren Werth des Widerstandes proportionalen zu erhalten. (Die Rollen waren nicht auf gleichen Widerstand, sondern nur auf gleiche Wirkung, wie es Kirchhoff verlangt, eingestellt; die einfache Abzweigung nach dem Differentialgalvanometer lieferte also nur proportionale Werthe). Indem man einmal durch Zufügen von Widerständen in den Abzweigungen die Nadel des Galvanometers in die Nulllage zurückführte und dadurch den wahren Werth des Widerstandes erhielt, fand man das andere mal durch passendes Aendern des Vergleichswiderstandes einen proportionalen Werth und hatte somit zwei parallel neben einander herlaufende Versuchsreihen, welche sich gegenseitig controllirten.

1) Kirchhoff, Wied. Ann. 11. p. 801. 1880.

2) C. L. Weber, Wied. Ann. 23. p. 449. 1884.

Die Beobachtung des Hrn. Weber, dass Kupferelectroden von den Amalgamen stark angegriffen werden, habe ich bei den Temperaturen, bis zu welchen ich gelangte, nicht gemacht. Thermoströme traten nicht auf; dagegen machte sich anfangs eine Störung geltend, welche wie Peltier-Effect aussah, aber durch Anwendung besonderer Abzweigungselectroden beseitigt wurde.

Die Rechnungen übergehend, gebe ich in nachfolgender Tabelle I die von mir gefundenen Werthe des specifischen Widerstandes  $w$  und der Leitungsfähigkeit  $\lambda$ , bezogen auf Quecksilber von  $0^\circ$ . Die Spalte  $dw/dT$  enthält die Mittelwerthe für die betreffenden Temperaturintervalle.

Tabelle II enthält die von Hrn. Prof. Braun früher ermittelten, aber seiner Zeit nicht veröffentlichten Werthe der thermoelectrischen Kraft  $e$  in Volt gegen Quecksilber, wenn die andere Contactstelle auf  $20^\circ$  C. gehalten wurde.  $de/dT$  sind wieder Mittelwerthe; die Zahlen für  $w$  und  $\lambda$  sind für die Temperaturen, welche Hr. Prof. Braun anwandte, umgerechnet. Der bessern Vergleichung wegen habe ich aus Tabelle I die Werthe von  $dw/dT$  ohne Aenderung auch in Tabelle II noch einmal eingesetzt.

Tabelle I.

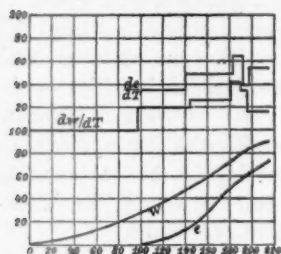
$T^\circ$	$w$	$\frac{dw}{dT}$	$\lambda$
$0^\circ$	0,9813	0,000 295	1,0191
$97,5^\circ$	1,0101		0,9900
$143^\circ$	1,0331		0,9681
$181,5^\circ$	1,0545		0,9483
$191,5^\circ$	1,0617		0,9419
$196,5^\circ$	1,0649		0,9398
$214^\circ$	1,0729		0,9321

Tabelle II.

$T^\circ$	$e$	$\frac{de}{dT}$	$w$	$\frac{dw}{dT}$	$\lambda$
$0^\circ$	—	—	0,9813	0,000 295	1,0191
$100^\circ$	0,000 0355	0,000 0056	1,0113	505	0,9889
$140^\circ$	058		1,0316		0,9693
$183^\circ$	0874		1,0555		0,9474
$192,6^\circ$	0955		1,0624		0,9413
$198,5^\circ$	099		1,0658		0,9383
$214^\circ$	1105		1,0729		0,9321

1) Aus Tabelle I entnommen.

In der beigegebenen Zeichnung sind die Temperaturen als Abscissen, die Werthe von  $w$ ,  $e$ ,  $dw/dT$ ,  $de/dT$  als Ordinate aufgetragen. Bedeutet  $y$  die Ordinate der Curve, so ist in dem gebrauchten Maastabe stets:



Die Ordinate der Curve, so ist in dem gebrauchten Maastabe stets:

$$w = (980 + y) 10^{-3},$$

$$e = (35 + y) 10^{-5},$$

$$\frac{dw}{dT} = (y - 70) 10^{-5},$$

$$\frac{de}{dT} = (y - 80) 10^{-7}.$$

Aufs deutlichste tritt besonders in den Curven für  $dw/dT$  und  $de/dT$  die Analogie bis zur Temperatur von  $198^{\circ}$  hervor. Sind die Curven auch nicht gerade parallel, so entspricht doch stets dem Ansteigen von  $de/dT$  ein Ansteigen von  $dw/dT$  und umgekehrt. Freilich wird man von dem einen untersuchten Amalgam noch nicht allgemein auf einen Zusammenhang zwischen thermoelectrischer Kraft und Widerstand schliessen dürfen, merkwürdig genug bleibt aber der analoge Verlauf beider Curven.

Hrn. Prof. Braun möchte ich für die mir gewährte Hülfe meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Tübingen, Physik. Institut, November 1891.

**Verhandlungen**  
der  
**Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.**

---

**Sitzung vom 8. Januar 1892.**

Vorsitzender: Hr. A. KUNDT.

Hr. F. Kurlbaum spricht:

Ueber die Herstellung eines Flächenbolometers.

Die darauf bezüglichen Versuche sind gemeinsam mit  
Hrn. O. LUMMER angestellt.

Hr. E. Pringsheim berichtet dann über seine Versuche,  
betreffend

die Lichtemission elementarer Gase

und demonstriert den Anwesenden die wichtigsten der besprochenen Erscheinungen.

---

**Sitzung vom 29. Januar 1892.**

Vorsitzender: (i. V.) Hr. B. SCHWALBE.

Hr. E. Lampe hält folgende Ansprache:

Zu den Verlusten an alten Mitgliedern, welche  
das vergangene Jahr der Physikalischen Gesellschaft  
gebracht hat, kam in seinen letzten Tagen der von

**Prof. Dr. Leopold Kronecker,**

geb. den 7. December 1823 zu Liegnitz,

gest. den 29. December 1891 zu Berlin.

Im Jahre 1862 trat er in die Gesellschaft ein,  
ist also beinahe dreissig Jahre der unsrige gewesen,

und obgleich er nur selten in den Sitzungen erschienen ist, meines Wissens auch nie das Wort ergriffen hat, so beklagen wir mit der Universität, der Academie, der ganzen gelehrten Welt Deutschlands und Europas das plötzliche Dahinscheiden eines der hervorragendsten Mathematiker nicht bloss unserer Tage, dessen Mitgliedschaft unserer Gesellschaft zur hohen Ehre gereicht hat.

Es kann hier nicht davon die Rede sein, auch nur im Fluge die wissenschaftliche Bedeutung des Mannes zu schildern, dessen Gedanken noch auf längere Zeit hin den Antrieb zu neuen mathematischen Forschungen geben werden. Nur auf einige wenige Züge möchte ich in diesem Augenblicke die Aufmerksamkeit lenken. Durch glückliche Umstände wurde der junge LEOPOLD KRONECKER auf die Bahn geleitet, der er unwandelbar bis zu seinem Ende gefolgt ist. Ein geistesverwandter Genius, der noch lebende ERNST EDUARD KUMMER führte als Lehrer des Gymnasiums zu Liegnitz ihn in die Elemente derjenigen Gebiete ein, denen er später seine Lebensarbeit gewidmet hat. Eine innige Freundschaft hat beide Forscher stets verbunden gehalten, von denen der jüngere in dem älteren seinen geistigen Vater verehrte. Als vor etwa zehn Jahren ein Manuscript für das von KRONECKER redigirte Journal für Mathematik einlief, zog dieser aus dem Kasten ein Primanerheft der Liegnitzer Gymnasialzeit, in welchem die Grundgedanken der eingelierten Abhandlung über die BERNOULLI'schen Zahlen nach einer von KUMMER gestellten Aufgabe behandelt worden waren.

„Wem er geneigt, dem sendet der Vater der Menschen  
und Götter

Seinen Adler herab, trägt ihn zu himmlischen Höhen.“

Neben KUMMER wurde später DIRICHLET sein Lehrer, sein Vorbild und bald sein verehrter Freund. Aber



sehr früh auch wandte sich KRONECKER selbständig den Problemen zu, aus deren Ergründung er mit klarem Bewusstsein seine wissenschaftliche Lebensaufgabe gemacht hat. Die erste Mittheilung, welche der noch nicht Dreissigjährige am 20. Juni 1853 der Berliner Academie durch DIRICHLET vorlegen liess, stellte seine algebraischen Forschungen mit einem Schlage neben die von ABEL, GALOIS, HERMITE. Der überwältigende Eindruck der Arbeiten des jungen Gelehrten auf die Zeitgenossen wird am besten durch die Worte DIRICHLET's aus seinem Briefwechsel mit KRONECKER beleuchtet (Göttinger Nachr. 1885, p. 374): „Für die überaus grosse Freude, welche mir die Mittheilung Ihrer schönen Entdeckungen verursacht hat, finde ich keinen passenderen Ausdruck, als Ihnen aus voller Ueberzeugung macte virtute zuzurufen. Zugleich kann ich Ihnen nicht verhehlen, dass sich dieser Freude etwas Egoismus beimischt, da ich mir bei aller Bescheidenheit das Zeugniß nicht versagen kann, dass ich Sie zuerst in die unteren Regionen einer der Wissenschaften eingeführt habe, auf deren Höhen Sie jetzt als Meister einherschreiten. Ich rede absichtlich nur von einer der Wissenschaften, denn an Ihrer algebraischen Grösse muss ich mich völlig unschuldig erklären.“ Zur vollen Würdigung solcher Leistungen ist es nöthig, den Umstand zu erwähnen, dass die Ordnung geschäftlicher Familienangelegenheiten auf mehrere Jahre die Zeit KRONECKER's vollständig in Anspruch genommen hatte.

Es konnte nicht ausbleiben, dass die Akademie der Wissenschaften zu Berlin, welcher KUMMER seit 1855 als Mitglied angehörte, den als Privatmann in unserer Stadt lebenden Mathematiker 1861 in ihre Mitte berief. Der Siebenunddreissigjährige entwickelte in seiner Antrittsrede das Programm der Aufgaben, an deren Lösung er seine Kräfte setzen wollte. Die

Algebra, die Zahlentheorie, die complexe Multiplication der elliptischen Functionen werden als die Zweige der Mathematik erwähnt, auf deren Erforschung sein Sinn und Streben gerichtet sei. „Die Verknüpfung dieser drei Zweige der Mathematik erhöhte den Reiz und die Fruchtbarkeit der Untersuchung; denn ähnlich, wie bei den Beziehungen verschiedener Wissenschaften zu einander, wird da, wo verschiedene Disciplinen der Wissenschaft ineinandergreifen, die eine durch die andere gefördert und die Forschung in naturgemässe Bahnen gelenkt.“

Bei einer Durchsicht der langen Reihe bedeutender wissenschaftlicher Arbeiten, die KRONECKER veröffentlicht hat, ist dieser Gedanke als der rothe Faden erkennbar, der sich durch alle hinzieht. Die zielbewusste Forschung verleiht, bei aller Vielseitigkeit der durchgearbeiteten Themata, seinem ganzen Lebenswerke den Charakter eines einheitlichen Kunstwerkes. Die Verwandtschaft des mathematischen Schaffens mit dem künstlerischen war ja ein Lieblingsgedanke des Verstorbenen. Diejenige Gestalt, welche der Lebensgedanke KRONECKER's im letzten Jahrzehnt angenommen hatte, erhellt am klarsten aus seinem Aufsatze: „Ueber den Zahlbegriff“<sup>1)</sup>: „In der That steht die Arithmetik in ähnlicher Beziehung zu den anderen beiden mathematischen Disciplinen, der Geometrie und Mechanik, wie die gesammte Mathematik zur Astronomie und den anderen Naturwissenschaften. . . Dabei ist aber das Wort „Arithmetik“ nicht in dem üblichen beschränkten Sinne zu verstehen, sondern es sind alle mathematischen Disciplinen mit Ausnahme der Geometrie und Mechanik, also namentlich die Algebra und Analysis, mit darunter zu begreifen. Und ich glaube auch, dass es dereinst gelingen wird, den ge-

1) Festschrift für E. ZELLER u. Journ. f. Math. 101. p. 338.

samtmten Inhalt aller dieser mathematischen Disciplinen zu „arithmetisiren“, d. h. einzig und allein auf den im engsten Sinne genommenen Zahlbegriff zu gründen, also die Modificationen und Erweiterungen dieses Begriffs wieder abzustreifen, welche zumeist durch die Anwendungen auf die Geometrie und Mechanik veranlasst worden sind.“ Der Arithmetik in diesem weiteren Sinne, dieser „Königin der Mathematik“, wo „in der Olympier Schaar thronet die ewige Zahl“, war KRONECKER's Dienst geweiht. Lange Jahre arbeitete er in privater Zurückgezogenheit, ohne durch die Pflichten und Sorgen eines Amtes in der Verfügung über seine Arbeitszeit eingeengt zu sein; indem er jedoch das „nonumque prematur in annum“ sorglich beachtete, gab er nur in Zwischenräumen Kunde von den Früchten seines Nachdenkens. Von der Berechtigung, die er als Akademiker hatte, an der Universität Vorlesungen zu halten, machte er seit Michaelis 1861 in den Wintersemestern regelmässig Gebrauch, zuweilen auch in den Sommersemestern. Nach der Uebernahme der Professur für Mathematik an der Universität im Jahre 1883 wuchs diese Thätigkeit des Sechzigjährigen, der seit dem Sommer 1880 auch die Redaction des Journals für Mathematik in Gemeinschaft mit WEIERSTRASS übernommen hatte; zugleich wuchs nun aber auch das Verlangen, die Gedanken zu veröffentlichen, welche er lange mit sich herumgetragen hatte, um sie reifen zu lassen. Er setzte seinen Stolz darin, jede Vorlesung wie eine originale Leistung zu behandeln, seinen Schülern immer neue Gedanken aus seinem schier unerschöpflichen Vorrathe vorzutragen, nie bei einer neuen Vorlesung über dasselbe Thema sich völlig zu wiederholen. Die auf seine Veranlassung von einzelnen seiner Schüler ausgearbeiteten Vorträge, zu denen er den Stoff oft genug in der vorangehenden Nacht in wenigen, nur für ihn ver-

ständlichen Aufzeichnungen sammelte und ordnete, standen bei ihm in einer stattlichen Reihe von Bänden und legen Zeugniß ab von der Mühe, die er auf seine Vorlesungen verwandt hat, enthalten gewiss auch manche Ideen, zu deren Veröffentlichung er nicht die Zeit gewonnen hat. Aus der Anregung jedoch, welche er durch diese Vorträge erhielt, die Ergebnisse seiner Forschungen so darzustellen, dass dieselben anderen Menschen mitgetheilt werden konnten, erklärt sich wohl die erstaunliche Fülle seiner Publicationen in dem verflossenen Jahrzehnt. Als ob er eine Ahnung gehabt hätte, dass seiner Thätigkeit einmal plötzlich ein Ziel gesetzt werden könnte, bezeichnete er einst in wehmüthiger Stimmung seine Festschrift zu KUMMER's fünfzigjährigem Doctorjubiläum als sein wissenschaftliches Testament. In der That reicht ja die Entstehung der hier zusammengestellten Grundzüge der arithmetischen Theorie der algebraischen Grössen in die Jugendzeit KRONECKER's zurück, und die weiteren derselben Entwicklungen beschäftigten ihn und seine Schüler in den folgenden neun Jahren, während deren er zum Glück für die Wissenschaft nach der Veröffentlichung jener Schrift die einzuschlagenden Wege hat weisen können.

Trotz des schweren Verlustes der Gattin, der den Verewigten im vorigen Sommer tief beugte, sodass er „als Mensch“ verzweifelte, weiter leben zu können, war der Achtundsechziger „als Mathematiker“ noch immer so frisch und klar, dass eine fortgesetzte reiche Ernte seines Geistes erwartet werden durfte. Der 29. December des abgelaufenen Jahres hat uns plötzlich alles geraubt; viele Früchte der tief sinnigen Ueberlegungen seiner durchwachten arbeitsvollen Nächte hat er mit sich ins Grab genommen. Die mathematische Welt, welche auf ihn als eine unversiegbare Quelle neuer Gedanken blickte, welche von ihm ein gewich-

tiges Urtheil über den Werth neuer Entdeckungen erhielt, ist starr in dem Gefühle der Leere des Platzes, den er einnahm. Wir alle betrauern den Verlust einer Zierde deutscher Gelehrsamkeit, und diejenigen, welche das Glück hatten, ihm näher zu treten, beweinen den Verlust eines auf den Höhen der Menschheit wandelnden, kunstsinnigen und vielseitig gebildeten Mannes und eines gastfreien Freundes, der in herzlichem Wohlwollen an den Geschicken seiner Mitmenschen Antheil nahm.

Hr. E. Budde gedenkt dann des grossen Verlustes, den die astronomische, physikalische und mathematische Wissenschaft durch den am 2. Januar 1892 erfolgten Tod von

### **Georg Biddell Airy**

erlitten hat.

Der Verstorbene war am 27. Juli 1801 zu Alnwick in Northumberland geboren, bezog 1819 die Universität Cambridge, studirte Mathematik, graduirte daselbst 1823 mit Auszeichnung und wurde 1824 zum Fellow von Trinity-College ernannt. 1826 wurde er Professor der Mathematik, 1828 Director des astronomischen Observatoriums von Cambridge und 1835 nach dem Abgange Pond's Director des Observatoriums in Greenwich, Königlicher Astronom für England. Diese höchste Stelle, welche einem englischen Astronomen zugänglich ist, hat er bis an sein Lebensende bekleidet und hat ihr durch seine unermüdliche Thätigkeit eine früher nicht erreichte wissenschaftliche Bedeutung gegeben.

Durch sein ganzes Wirken geht ein Zug von eminent praktischer Begabung und Neigung; die Mathe-

matik war ihm ein Mittel zur Förderung der Beobachtung und des praktischen Könnens. Gleich seine erste Abhandlung (Bd. 2 der Cambridge transactions) beschäftigt sich mit der Frage, ob und unter welchen Bedingungen versilberte Glasspiegel in Teleskopen zu verwenden seien, und von ähnlichem Charakter sind viele seiner späteren Arbeiten. Wie der grösste Theil seiner Lebensdauer, so war auch der grösste Theil seiner Bemühungen der Astronomie und den Zwecken der Observatorien gewidmet; diese können hier nur kurz berührt werden. Als Director in Cambridge führte er sofort regelmässige Reduction der Beobachtungen, genaue Arbeitspläne und auf Grund derselben eine feste Routine der Beobachtung ein; als Astronomer Royal hat er die ganze instrumentelle Ausrüstung von Greenwich umgebildet, hat auch dort regelmässige Reduction mit pünktlicher Veröffentlichung verbinden lassen und sich schliesslich der fünfzehnjährigen Arbeit unterzogen, die alten Greenwicher Beobachtungen von 1750 an zu reduciren; die grosse Menge von verarbeiteten Material, welche durch diese Leistungen den Astronomen zugänglich gemacht wurde, sicherte ihm die dankbare Anerkennung seiner Fachgenossen. Seit 1838 hat er in Greenwich magnetische und meteorologische Beobachtungen, später auch einen heliographischen und spectrographischen Dienst eingeführt. Eine Reduction auch der meteorologischen Daten lag in seinem Plan, er gab sie aber auf, weil ihm die leitenden theoretischen Gesichtspunkte nicht genügend entwickelt schienen, um eine solche Arbeit fruchtbar zu machen. Neben seiner grossartigen organisirenden und rechnenden Thätigkeit blieb ihm Zeit für eine Reihe von gediegenen Einzelabhandlungen, sowie zur Mitwirkung bei der Erfüllung practischer Bedürfnisse von Wissenschaft und Technik. Hierher sind z. B. zu rechnen die Erfindung eines

Doppelbildmikrometers, seine Arbeit für die Wiederherstellung der beim Brande des Parlaments verloren gegangenen Normalmaasse, seine Untersuchungen über den Einfluss, welchen die Bewegung eiserner Schiffe auf den Compass ausübt und über die dafür anzubringenden Correctionen, seine Mitwirkung bei der Feststellung der Spurweite von Eisenbahnen, bei der Einführung von Gasmessern u. s. w.

Unter seinen astronomischen Arbeiten ist eine, die auch für die Physik von grossem Interesse ist, die 1869 vorgenommene Bestimmung der Aberration in einem mit Wasser gefüllten Fernrohr. Im übrigen datiren seine rein physikalischen Arbeiten zumeist aus der ersten Periode, aus der Zeit der Fellowship und Professur. Energisch, wie in anderen Dingen, so auch in seinem Beruf als Lehrer, stellte er sich die Aufgabe, den angehenden Gelehrten verschiedene Zweige der theoretischen Physik durch zusammenhängende Bearbeitung zugänglicher zu machen und schrieb eine Reihe von werthvollen „tracts“ über Mond- und Planetentheorie, über Gestalt der Erde, über Theorie der Beobachtungsfehler und Magnetismus. Ausserdem veröffentlichte er in den Transactions von Cambridge eine Anzahl von Abhandlungen über specielle Fragen der Mechanik und Physik, über Bewegung und Anziehung einer flüssigen Masse, welche wenig von der Kugelgestalt abweicht, über Zahnräder und Echappements, über die Möglichkeit eines Perpetuum mobile, wenn man voraussetzt, dass die Kräfte sich nicht momentan fortpflanzen, über die Grundsätze für die Construction astronomischer Linsensteme, über sphärische Abberation, über einen eigenthümlichen Fehler des Auges (enthält die Entdeckung des Astigmatismus), über Pendelcorrectionen. In allen zeigt sich, neben ungewöhnlichem mathematischen Scharfsinn der auf die greifbare Frage gerichtete Sinn. Mit besonderem



Glück betheiligte er sich seit 1824 an der damals neuen Bearbeitung der Wellentheorie des Lichts; seine Untersuchungen über NEWTON'sche Ringe ergaben wesentliche Stützpunkte für dieselbe, und seine Abhandlung über die Polarisationserscheinungen im Quarz, ist zum bleibenden Gemeingut geworden. Die letztere hat auch seinen Namen mit dem Phänomen der „AIRY'schen Spiralen“ für immer associirt.

An den wissenschaftlichen Ehren, die seinen Leistungen entsprachen, hat es ihm nicht gefehlt; er war schon früh Präsident der astronomischen Gesellschaft von England, später Vorsitzender der Royal Society, mit dem Titel Sir ausgezeichnet und Mitglied oder Ehrenmitglied der bedeutendsten wissenschaftlichen Gesellschaften des Continents. Hochgeachtet und beliebt starb er am 2. Januar 1892 im 91. Jahre seines Lebens, und sein kräftiger Organismus würde auch diese hohe Grenze wohl noch überschritten haben, wenn er nicht im vergangenen Sommer durch einen Sturz geschwächt worden wäre. Mit ihm scheidet einer der würdigsten und thätigsten Vertreter der englischen, wir können sagen der europäischen Wissenschaft.

Zum ehrenden Gedächtniss der beiden Verstorbenen erheben sich die Anwesenden von den Sitzen.

Hr. A. KÖNIG spricht dann auf Grund von gemeinsam mit Hrn. R. RITTER ausgeführten Versuchen

über den Helligkeitswerth der Spectralfarben bei verschiedener absoluter Intensität.

J. PURKINJE hat zuerst darauf hingewiesen, dass die relative Helligkeit von verschieden gefärbten Pigmenten durch eine Aenderung in der Intensität ihrer Beleuchtung in ver-

schiedener Weise beeinflusst wird. In der Dämmerung ist Blau heller als Roth, wenn für mittlere Helligkeit beide Farben gleich hell zu sein scheinen. DOVE und SEEBECK haben die Erscheinung später eingehender verfolgt, und Hr. von HELMHOLTZ fand zuerst, dass sie auch bei Spectralfarben zu beobachten war. Haben zwei verschieden gefärbte Felder bei einer mittleren Intensität gleiche Helligkeit, so wird nach gleicher Verminderung der objectiven Intensität beider, dasjenige Feld, welches von dem kurzwelligeren Lichte erleuchtet ist, das hellere sein, während nach einer Vermehrung der Intensität das langwelligere heller aussieht. Hr. E. BRODHUN<sup>1)</sup> hat vor einigen Jahren dann dieses „PURKINJE'sche Phänomen“ messend untersucht und gefunden, dass dasselbe bei den von ihm benutzten Helligkeiten nach oben hin endlich nicht mehr zu beobachten war, d. h. dass von einer bestimmten Helligkeit an alle Farben ihre relative Helligkeit in gleichem Maasse ändern, wenn ihre objective Intensität um denselben Betrag erhöht wird. In dieser Helligkeitsstufe ist man daher erst berechtigt die Intensitätsvertheilung im Spectrum ohne besondere Angabe über die Helligkeit, bei der die Vergleichen gemacht sind, durch eine Curve darzustellen. Solche Curven hat Hr. BRODHUN sowohl für mein (normales trichromatisches) Auge, als auch für sein (grünblindes) Auge und für das (rothblinde) Auge des Hrn. R. RITTER ausgeführt und veröffentlicht.

Es ist nun aber ersichtlich, dass man Curven der Helligkeitsvertheilung im Spectrum bei jeder Helligkeitsstufe gewinnen kann: sie haben aber nur dann Werth, wenn zugleich die Helligkeitsstufe so angegeben wird, dass sie reconstuirbar ist.

In einer umfangreichen Arbeit, über deren kleineren Theil ich hier berichte<sup>2)</sup>, haben nun Hr. R. RITTER und ich solche Curven für unsere Augen und für diejenigen einiger anderer Beobachter bei sehr verschiedener Helligkeit zu gewinnen versucht. In der Gestaltänderung dieser Curven mit steigender

1) E. BRODHUN, Beiträge zur Farbenlehre. Inauguraldiss. Berlin 1887.

2) A. KÖNIG, Ueber den Helligkeitswerth der Spectralfarben bei verschiedener absoluter Intensität. (In: Beiträge zur Psychologie und Physiologie der Sinnesorgane (VON HELMHOLTZ-Festschrift) Hamburg und Leipzig 1891, Leopold Voss.)

absoluter Intensität muss nun natürlich das PURKINJE'sche Phänomen in der Art hervortreten, dass mit steigender Helligkeit die Ordinaten um so stärker wachsen, je grösser die Wellenlänge des betreffenden Spectrallichtes ist; dadurch wird sich dann auch das Maximum in der Richtung zum rothen Ende hin verschieben.

Die Beobachtung geschah in der Art, dass eine Fläche, welche Licht von der Wellenlänge  $535\ \mu\mu$  (Thalliumgrün) enthielt, stets unverändert beibehalten, und nun die Lichtmenge in Spaltbreiten bestimmt wurde, welche bei den verschiedenen Wellenlängen des betreffenden Spectrums erforderlich ist, um dieselbe Helligkeit zu erzielen. Das Reciproke dieser Spaltbreite nenne ich für die benutzte Helligkeitsstufe den Helligkeitswerth des untersuchten Spectrallichtes.

Die niedrigste Helligkeitsstufe lag der unteren Reizschwelle sehr nahe, sie war so gering, dass der Beobachter mindestens  $\frac{1}{4}$  Stunde in absoluter Dunkelheit verweilt haben musste, um sie überhaupt wahrzunehmen. Nennen wir die Lichtmenge 1, welche erforderlich war, um diese Helligkeit auf dem erwähnten grünen Vergleichsfelde herzustellen, so sind die übrigen benutzten Helligkeitsstufen gegeben durch die Lichtmengen 16, 256, 1024, 4096, 16384, 65536 und 262144. Die letzte Helligkeitsstufe entspricht bei meinem Auge ungefähr der Helligkeit, unter der ein mit 600 Meterkerzen erleuchtetes weisses Papier erscheint, wenn ich es durch ein Diaphragma von 1 qmm Oeffnung betrachte.

Die wesentlichen Resultate, welche sich bei den verschiedenen Beobachtern ergeben, lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen, wobei alle Angaben auf das Dispersionspectrum des Gaslichtes sich beziehen.

1. Für alle Beobachter (zwei Trichomaten, ein Grünblinder und ein Rothblinder) hatte die Curve der Helligkeitswerthe für die dunkelste Stufe fast genau dieselbe Gestalt und zwar diejenige, welche von DONDEERS, Hrn. HERING und von Hrn. DIETERICI und mir bei angeborener Monochromasie für grössere Helligkeitsstufen beobachtet ist. Ihr Maximum lag ungefähr bei  $535\ \mu\mu$ .

2. Mit steigenden Helligkeitsstufen wandert bei den Trichomaten das Maximum erst langsam, dann schneller und

endlich wieder sehr langsam. Bei der höchsten benutzten Helligkeitsstufe liegt es ungefähr bei  $610 \mu\mu$ .

3. Grünblinde zeigen, soweit die gemachten Beobachtungen reichen, dieselben Verhältnisse wie die Trichromaten.

4. Bei Rothblinden wandert das Maximum mit steigender Helligkeitsstufe anfänglich ebenso wie bei den Trichromaten langsam nach dem langwelligen Ende hin, erreicht bei mittlerer Helligkeitsstufe die Wellenlänge  $570 \mu\mu$  und bleibt hier, soweit die Beobachtungen reichen, auch für höhere Stufen stehen.

Die unter 1 angegebene Thatsache war von Hrn. E. HERING und den Anhängern seiner Theorie der Gegenfarben vorausgesagt und kurz vor der Veröffentlichung unserer Untersuchungen ebenfalls beobachtet worden. Dass man in ihr aber keinen Beweis für die Richtigkeit dieser Theorie zu sehen berechtigt ist, ergibt sich aus der von mir gleichzeitig gemachten Beobachtung, dass die Vertheilung der Helligkeit im Spectrum in einzelnen Fällen auch dann ungeändert bleibt, wenn durch peripher oder central gelegene pathologische Processe die eigentliche Farbenempfindung völlig verloren geht und nur die Empfindungsreihe Schwarz-Grau-Weiss bestehen bleibt.

---

**Sitzung vom 12. Februar 1892.**

Vorsitzender: Hr. A. KUNDT.

Hr. S. Kallseher spricht

zur Theorie und Berechnung der Stromverzweigung  
in linearen Leitern.

Hr. E. Budde trägt darauf vor

über integrierende Divisoren und Temperatur.